

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention : Sciences appliquées

PAR

Jean - Claude FAUROUX

Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS BOROHYDROGÉNÉS DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Décembre 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. S. J. TEICHNER	Président
Ch. BYRAUD	} Examineurs
J. BOUSQUET	
R. DUFFET	

LYON
1966

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES

Mention : Sciences appliquées

PAR

Jean - Claude FAUROUX

Ingénieur E.S.C.I.L.

Première Thèse

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA PRÉPARATION ET DES PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS BOROHYDROGÉNÉS DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 21 Décembre 1966 devant la Commission d'Examen :

MM. S. J. TEICHNER *Président*

Ch. EYRAUD.....)

J. BOUSQUET.....)

R. DUFFET.....)

Examineurs

LYON

1966

Doyens Honoraires

MM. LONGCHAMBOX

MM. MOUSSA
GAUTHIER Henri

Professeurs Honoraires

MM. de LARAMBERGE
SOLLAUD
MENTZER
MOUSSA
JAFFARDEYRAUD Henri
DEJARDIN
VIRET
DUFAY Jean

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

M. MESNARD

M. BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBOX, Minéralogie.
PRETTRE, Chimie industrielle.
COURTY, Chimie-Physique.
KUHNER, Botanique.
MALECOT, Mécanique rationnelle et appliquée.
PARIS, Chimie minérale.
AUMERAS, Chimie générale II.
COLONGE, Chimie organique.
JANIN, Physique générale.
FLANDRIN, Géologie appliquée.
BERNARD, Physique industrielle.
NIGON, Zoologie expérimentale.
GAUTHIER Henri, Géologie générale.
WAUTIER, Zoologie.
CHOPIN, Chimie biologique.
CUEILLERON, Chimie.
BRACONNIER, Calcul différentiel et intégral.
EYRAUD Charles, Chimie-physique appliquée.
SARAZIN, Physique nucléaire.
BOIDIN, Microbiologie et Mycologie.
PERES, Physiologie.MM. MESNARD, Electronique.
GRANDMONTAGNE, Physique.
BOUTILLIER, Minéralogie.
LAFOUCRIERE, Physique nucléaire théorique.
DREUX, Chimie organique.
TEICHNER, Chimie industrielle.
PAVANS de CECCATTY, Zoologie.
MERLIN, Chimie analytique.
DUFAY Maurice, Physique de l'Atmosphère.
PHILBERT, Physique nucléaire.
COHEN ADAD, Chimie
DAVID Louis, Géologie générale.
CHANEL, Psychophysiologie.
MAURY, Méthodes Mathématiques de la Physique.
DEPRAZ, Physique nucléaire.
GAUTHIER Jean, Chimie.
GAUME, Physique expérimentale.
UZAN, Physique.
LEGAY, Biologie animale.
LAFORGUE, Physique.
GERMAIN, Chimie.

Professeurs sans Chaire

MM. FERON, Mathématiques.
CHENEVOY, Géologie appliquée.
GINET, Zoologie.
ASCH, Physique.
MICHEL Pierre, Minéralogie.
Mlle. MAITROT, Physique.
GEVIN, Géologie générale.
PONASSE, Mathématique.
d'INCAN, Physique C.S.U.
LEFEBVRE, Mathématiques.
PERNET, Mathématiques.CHERY, Physique.
BERGEON, Physique C.S.U.
Mlle. GAUTHERON, Chimie biologique.
DESCOTES, Chimie organique.
ERBEIA, Physique.
Mme. ERICSON, Physique générale.
LEMOIGNE, Botanique.
MARTEL, Mécanique.
MATHIEU, Mécanique des fluides.
MICHEL Georges, Biochimie.

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe, Mathématiques.
DEMARCO, Géologie générale.
LEBRETON, Biologie végétale.
DAVID Jean, Biologie animale.
TOUSSET, Chimie propédeutique.
FEUVRAIS, Physique-Electricité.
SCHMITT, Physique C.P.E.M.
LAURENT, Chimie organique.
ROT, Mathématique.
BETHOUX, Mathématique T.M.P.
Mlle. CALAIS, Mathématique.
GUSAKOW, Physique.
Mlle. THOMAS, ChimieAUBIN, Analyse numérique.
BUCHWALTER, Mathématique.
MM. BOUZON, Mathématique C.S.U.
COSNIER, Psychophysiologie.
Mlle. LAMOURE, Biologie végétale.
PORTHAULT, Chimie C.S.U.
VALLET, Chimie macromoléculaire.
HAUGAZEAU, Analyse numérique.
ENAY, Géologie.
BERTHET, Biologie végétale C.P.E.M.
BRUN, Biologie animale.
DELMAT, Physique.
EL BAZ, Physique-Electricité.

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON, Chimie.

Conseiller administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

A Monsieur S.J. TEICHNER

Professeur à la Faculté des Sciences de LYON

En témoignage de mon profond respect et
de ma très vive gratitude.

A MON PERE ET A MA MERE

En preuve de mon amour et de ma reconnaissance filiaux.

A MA FEMME ET A MON FILS

dont la chaude présence et le soutien m'ont été si précieux au cours de ces trois années.

A MES SOEURS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

En témoignage de mon affection.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous présentons dans ce mémoire a été effectué de 1963 à 1966 au Laboratoire de Thermodynamique et Cinétique Chimiques de la Faculté des Sciences de LYON.

Tout au long de ces trois années, Monsieur le Professeur S. J. TEICHNER a assuré notre formation tant scientifique qu'humaine avec patience et dévouement et nous a guidé au cours de nos recherches en nous faisant bénéficier de sa très grande expérience et de son dynamisme, ainsi que de ses pertinentes suggestions. Nous ne saurions assez lui dire notre respectueuse et sincère gratitude, et lui exprimer notre profonde reconnaissance pour les responsabilités qu'il a bien voulu nous confier dans son service et l'honneur qu'il nous a fait en présidant notre jury.

Nous adressons nos très vifs remerciements à Messieurs les Professeurs C. EYRAUD et J. BOUSQUET, ainsi qu'au Colonel DUFFET Chef de la division Chimie Avancée de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, qui ont bien voulu accepter de faire partie de notre jury.

Nous remercions également la Direction des Recherches et Moyens d'Essais pour son aide matérielle et les contacts fructueux qu'elle voulût bien nous ménager avec Messieurs BARRERE, HORNY, FRANCAIS et LALOU-KERALY de l'Office National d'Etudes et de Recherches Aéronautiques.

Enfin, nous tenons à assurer de notre amitié et à remercier de leur efficace collaboration Messieurs C. GACHET, G. PERRACHON et D. ROUSSELET, ainsi que G. NICOLAON avec lesquels nos échanges furent toujours empreints d'une chaude sympathie. Nous remercions Monsieur R. BONIN pour les multiples services qu'il a su nous rendre avec son sourire et sa serviabilité coutumiers.

INTRODUCTION

Dans le domaine de la propulsion chimique, il existe plusieurs critères permettant d'établir l'intérêt que présente un combustible donné pour un moteur à réaction. L'efficacité d'un combustible dépend ainsi, entre autres, de la quantité totale d'énergie libérée lors de la combustion et elle est proportionnelle à la valeur du rapport de la température de flamme au poids moléculaire du combustible. Par conséquent, des combustibles dont l'énergie de formation est très endothermique et dont, de ce fait, l'énergie de réaction est très exothermique, sont susceptibles de performances très élevées.

Si cependant la température de flamme peut être très élevée (3 000°K et plus), une grande partie de l'énergie produite lors de la combustion risque d'être consommée par la dissociation des produits de la réaction formés et par conséquent une fraction de l'énergie initiale est seulement susceptible d'être transformée en énergie cinétique. La vitesse d'éjection des produits de combustion est alors considérablement abaissée et la dissociation des produits de la réaction doit donc être évitée. D'autre part, la condensation dans la tuyère de certains produits issus de la combustion risque d'abaisser les performances en produisant un phénomène de turbulence.

L'étude des qualités d'un combustible entraîne également la définition de deux paramètres fondamentaux qui sont le délai d'allumage et l'impulsion ou la poussée spécifique. Le délai d'allumage est le temps qui sépare l'instant où le combustible et le comburant sont mélangés, de l'instant où apparaît la première flamme. Les substances qui, mises en présence, s'enflamment spontanément sans l'apport d'énergie extérieure sont dites "hypergols". Elles peuvent être gazeuses, liquides ou solides. Le développement extrêmement rapide des applications d'ordre spatial demande aux couples hypergoliques utilisés des performances de plus en plus poussées. Le délai d'allumage qui, il y a quelques années, était encore de l'ordre de la fraction de seconde, se situe à présent entre la fraction de milliseconde et la microseconde.

L'impulsion spécifique est la poussée par unité de poids du mélange propulsif écoulé, et est donnée par la relation :

$$I_s = \frac{F}{W}$$

dans laquelle : F est la poussée

W le poids du mélange propulsif écoulé.

Dans une fusée, la poussée maximale est obtenue pour une construction appropriée de la tuyère et une pression absolue à la sortie de la tuyère égale à la pression atmosphérique. En désignant par V_e la vitesse d'écoulement du mélange propulsif et par g l'accélération de la pesanteur, cette poussée F_{opt} peut s'écrire :

$$F_{opt} = W \frac{V_e}{g}$$

L'impulsion spécifique optimale, exprimée en secondes, est alors donnée par la relation :

$$I_{opt} = \frac{V_e}{g}$$

Il apparaît donc que la poussée d'une fusée dépend de la pression atmosphérique. Cette dernière étant une fonction décroissante de l'altitude, la poussée augmente au fur et à mesure que la fusée s'élève. L'impulsion spécifique optimale et l'impulsion spécifique dans le vide sont parfaitement définies par les valeurs de la pression dans la chambre de combustion et de la pression de sortie, pour un mélange propulsif donné.

Enfin, si t désigne la durée de l'opération, l'impulsion totale I_t est donnée par la relation :

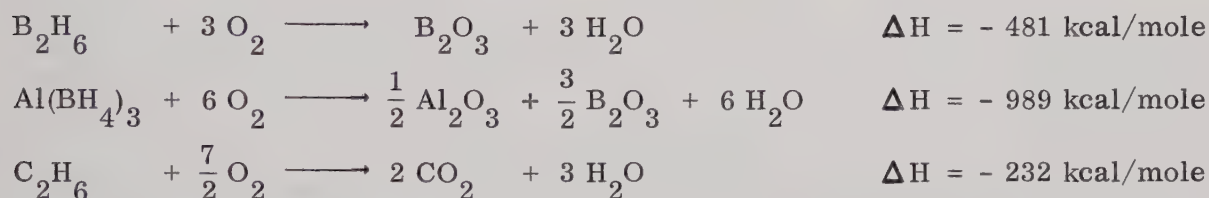
$$I_t = \int_0^t F dt \quad \text{ou} \quad \int_0^t I_s W dt$$

D'autres facteurs interviennent également dans le choix des combustibles, notamment leurs propriétés mécaniques lorsqu'il s'agit de composés solides.

Cependant, les critères précédents suffisent à expliquer l'intérêt, pour une application à la propulsion chimique, des hydrures d'éléments légers. Ceux-ci, en effet, du fait de leurs chaleurs de combustion particulièrement élevées, constituent des combustibles supérieurs aux hydrocarbures. Associés à des comburants

liquides comme ClF_3 , ils permettent d'envisager des couples lithergoliques très intéressants. Ces éléments légers les plus recherchés, dans l'ordre décroissant d'intérêt -en ne tenant pas compte du comburant utilisé-, sont : le béryllium, le lithium, puis le bore et l'aluminium sensiblement équivalents.

Pour se rendre compte des qualités énergétiques des hydrures de ces éléments, il suffit par exemple de comparer les chaleurs de combustion du diborane B_2H_6 et du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ d'une part, de l'éthane d'autre part (1) :



ce qui donne par atome de bore dans le premier cas 240,5 kcal et 329,7 kcal pour le deuxième carburant, alors que par atome de carbone dans l'éthane la chaleur dégagée n'est que de 116 kcal.

Les références mentionnées dans la littérature (2) permettent d'avoir une vue d'ensemble des problèmes soulevés par la propulsion chimique, qu'il serait trop long d'examiner ici.

L'objet de ce travail est l'étude des moyens physiques et chimiques permettant d'adjoindre de l'hydrogène ou des molécules hydrogénées aux éléments précédents, à savoir béryllium, lithium, bore et aluminium.

Toutefois l'étude bibliographique portant sur la toxicité des composés du béryllium a montré qu'en l'absence de précautions très poussées, leur manipulation doit rester prohibée (3). En conséquence, n'ont été retenus comme matériaux de départ que les composés du lithium, du bore et de l'aluminium suivants :

1/ Le borohydrure d'aluminium, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, pour lequel il s'est avéré indispensable de mettre au point une préparation originale. En effet, les divers modes d'obtention de ce composé décrits dans la littérature, s'adressent tous à des réactions en phase solide et sont de ce fait malaisés et dangereux.

Une fois cette préparation mise au point, les recherches ont ensuite porté, d'une part sur la surborohydrogénation des borohydrures d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, de lithium LiBH_4 et du borohydrure d'aluminium préalablement surborohydrogéné par le borohydrure de lithium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, d'autre part sur la formation à partir

de ces composés solides ou liquides extrêmement réactifs et explosant en présence de traces d'humidité, de solides stables à l'air à température ambiante.

Ce deuxième point est une condition essentielle pour une application ultérieure à la propulsion. Pour obtenir des composés solides, l'adjonction de molécules d'ammoniac aux borohydrures éventuellement surborohydrogénés a paru constituer une solution particulièrement intéressante car elle permet de ne pas faire appel dans ce but à des molécules de solvants organiques. Le carbone, en effet, n'est pas souhaitable.

Cependant, cette stabilisation par l'ammoniac a soulevé un problème d'ordre fondamental. La question se pose en effet de savoir si la fixation de molécules d'ammoniac est compatible avec la présence de groupements BH_3 fixés initialement en excès sur les borohydrures.

Du fait du caractère basique de la molécule d'ammoniac, la formation de l'ammoniacate solide d'un borohydrure liquide préalablement surborohydrogéné, par exemple $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$, risque effectivement de déplacer les groupes BH_3 qui sont des acides de Lewis. L'action de l'ammoniac sur ces groupements BH_3 conduirait alors à l'obtention de complexes de Lewis du type H_3NBH_3 , c'est-à-dire à un mélange de deux ammoniacates : $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot a\text{NH}_3$ et $\text{BH}_3 \cdot b\text{NH}_3$.

Nomenclature

Les opérations concernant le borohydrure d'aluminium, le borohydrure de lithium et le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium seront répertoriées respectivement par les symboles Al, Li et LiAl, suivis du numéro de l'opération.

Pour les opérations visant à surborohydrogéner les borohydrures précédents, les symboles Al, Li et LiAl seront suivis de la lettre S précédant le numéro de l'opération.

CHAPITRE I

TRAVAUX ANTERIEURS

Bien que Sir Humphry DAVY ait reconnu au début du XIX^e siècle la possibilité de formation des hydrures de bore, il fallut attendre les travaux de A. STOCK (de 1912 à 1936) pour que ces composés soient isolés et identifiés (4).

L'étude systématique de ces substances fut alors entreprise par H.I. SCHLESINGER à l'Université de Chicago et E. WIBERG à Munich (5). La découverte en 1939 par H.I. SCHLESINGER du borohydrure d'aluminium (6) fut à l'origine des recherches en vue de la préparation des composés volatils d'uranium et de la synthèse du diborane (7). Enfin, depuis 1950 les applications particulièrement intéressantes de ces hydrures de bore dans la propulsion chimique (1, 2), ont conduit à une très grande expansion de la recherche relative à la préparation, aux propriétés et à la structure de ces composés.

I - GENERALITES

Ne figurent dans ce chapitre que les données bibliographiques concernant les borohydrures d'aluminium et de lithium, le diborane et les hydrures complexes de lithium et de bore du type $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3$. Pour une bibliographie générale sur les hydrures de bore, il est conseillé de consulter les ouvrages de D.E. STOCK (4), W.N. LIPSCOMB (8) ainsi que les compte-rendus du Symposium "Boron - Nitrogen Chemistry" (9).

1/ Etude des propriétés physiques et chimiques

L'étude comparative du diborane et des trois borohydrures d'aluminium, de béryllium et de lithium met en évidence une transition continue des propriétés de ces composés en passant du diborane au borohydrure de lithium. Le tableau I ci-après illustre cette évolution.

TABLEAU I

	Diborane	Borohydrure d'aluminium	Borohydrure de béryllium	Borohydrure de lithium
Formule	B_2H_6	$Al(BH_4)_3$	$Be(BH_4)_2$	$LiBH_4$
	Tendence croissante à réagir comme dérivé de BH_4^- $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ Tendence croissante à réagir comme dérivé de BH_3 $\xleftarrow{\hspace{10em}}$			
F (°C)	- 165,5	- 64,5	123	275
Eb (°C)	- 92,5	44,5	91,3	déc. 275
Tension de vapeur à 0°C (torrs)	> 15 000	119	0,5	< 10^{-5}

Du fait de son caractère volatil très prononcé et de ses températures de fusion et d'ébullition très basses, le diborane présente les propriétés caractéristiques des composés non polaires. Le borohydrure de lithium, au contraire, caractérisé par une très faible volatilité et un point de fusion relativement élevé, ainsi qu'une apparence cristalline et une insolubilité dans le benzène, manifeste un caractère nettement polaire. Les borohydrures d'aluminium et de béryllium présentent des propriétés physiques intermédiaires. Le premier doit être rapproché du diborane, le second du borohydrure de lithium.

Il existe une évolution parallèle dans les propriétés chimiques de ces composés. Le diborane et le borohydrure d'aluminium sont très instables et leur réactivité vis-à-vis de l'air et de l'oxygène est très grande. Le borohydrure de lithium est relativement stable et ne réagit pas avec l'air sec à la température ambiante.

Plus probant encore est le comportement de ces composés vis-à-vis de la triméthylamine. Le borohydrure de lithium ne donne lieu à aucune réaction.

Le borohydrure de béryllium ne réagit que vers 90°C et le produit d'addition obtenu peut libérer de nouveau la triméthylamine. Le borohydrure d'aluminium, au contraire réagit dès 0°C et le diborane à des températures inférieures à - 100°C. La triméthylamine ne peut plus être régénérée par dissociation du produit de réaction.

Il ressort donc de l'étude des propriétés physiques et chimiques du borohydrure de lithium que ce dernier doit être un composé essentiellement ionique résultant de l'association des ions Li^+ et BH_4^- . Aucune des propriétés précédentes ne suggère la présence dans la molécule de LiBH_4 de groupements BH_3 . Cependant, si la polarisation de l'ion borohydrure, due à la présence d'ions lithium, est très faible dans le cas du borohydrure de lithium (ce qui confère à ce composé une structure ionique très prononcée), il n'en est pas de même dans le cas des borohydrures d'aluminium et de béryllium et à fortiori dans celui du diborane. En effet, la charge beaucoup plus élevée des ions aluminium et béryllium entraîne une polarisation prononcée de l'ion BH_4^- . En conséquence, le caractère ionique prédominant dans la molécule du borohydrure de lithium, est nettement moins marqué dans celle du borohydrure de béryllium et est plus faible encore dans le cas du borohydrure d'aluminium.

Il ne faudrait pas conclure que ce dernier est purement covalent. Bien que ses propriétés physiques soient celles d'une substance non polaire, il réagit toutefois en solution benzénique avec l'éthyllithium LiC_2H_5 , selon la réaction [1] relativement rapide, pour donner le borohydrure de lithium :



Cette réaction peut être considérée comme une double décomposition ionique, ce qui conduit à attribuer à la molécule de borohydrure d'aluminium un certain caractère ionique.

En ce qui concerne le diborane, le problème est différent. Il semble très difficile d'admettre l'existence de l'ion borohydrure en présence de l'ion bore de taille très petite et de charge très élevée. Le premier subirait alors nécessairement une déformation extrêmement prononcée. La molécule de diborane, ainsi que le suggèrent ses propriétés physiques et chimiques (réaction avec la triméthylamine par exemple), résulte de l'association facilement détruite par attaque chimique, de deux groupements BH_3 .

En résumé, le borohydrure de lithium est essentiellement ionique $\text{Li}^+ \text{BH}_4^-$ et le diborane essentiellement covalent $(\text{BH}_3)_2$. Les borohydrures de béryllium et d'aluminium, intermédiaires, présentent à la fois le caractère ionique du borohydrure de lithium et le caractère covalent " BH_3 " du diborane, ce comportement étant sans doute dû à une résonance des liaisons au sein de ces molécules.

2/ Etude structurale

Les diagrammes de diffraction X ainsi que les résultats des spectres R.M.N. et d'absorption I.R. ont permis d'établir l'existence de ponts hydrogène dans les molécules des composés précédents (10).

Le borohydrure de lithium, composé ionique, possède une structure cristalline du type orthorhombique dont la cellule élémentaire comprend 4 molécules (11). La disposition tétraédrique des hydrogènes autour de l'atome de bore conduit à une structure dans laquelle chaque atome de lithium est entouré par quatre atomes d'hydrogène constituant un tétraèdre déformé. Chacun de ces atomes d'hydrogène appartient à un groupement borohydrure différent. L'existence de ponts hydrogène est démontrée par le fait que le borohydrure de lithium n'est pas isomorphe des autres sels de lithium contenant des anions de taille importante.

Le borohydrure de béryllium présente une structure cristalline tétragonale dont la cellule élémentaire contient 16 molécules. Les ponts hydrogène dans la molécule du borohydrure de béryllium comme dans celle du borohydrure d'aluminium, ce dernier étant liquide à température ordinaire, sont asymétriques, les atomes d'hydrogène étant plus près de l'atome de bore que de l'atome de métal.

Parmi les nombreuses structures proposées pour le diborane (structure du type éthane en particulier), seule la structure faisant intervenir la présence de ponts hydrogène dans cette molécule est compatible avec les spectres d'absorption U.V. et I.R., le spectre Raman et les données de diffraction électronique (12). Dans la molécule de diborane B_2H_6 , quatre des six atomes d'hydrogène sont coplanaires. Les deux autres sont disposés dans un plan perpendiculaire au précédent et situés de part et d'autre de ce plan, et sont à l'origine de la structure "pont hydrogène" caractéristique des hydrures de bore. Les atomes d'hydrogène sont disposés de façon tétraédrique autour des atomes de bore.

L'établissement des spectres d'absorption I.R. et l'attribution des bandes observées pour les borohydrures et le diborane, ont fait l'objet de nombreuses études (13-22). La présence de ponts hydrogène dans ces molécules correspond à une forte absorption dans la bande 2 220 à 1 600 cm^{-1} . L'ion borohydrure BH_4^- est caractérisé également par une forte absorption dans les bandes 2 290 à 2 239 cm^{-1} et 1 120 à 1 080 cm^{-1} . Le tableau II de la page suivante donne la fréquence des bandes observées dans le cas des borohydrures et du diborane.

Les fréquences de vibrations caractéristiques du pont hydrogène BH_2B sont dans le cas du borohydrure d'aluminium 2 031 et 1 500 cm^{-1} alors que pour la molécule de diborane, ces fréquences se situent à 1 860 et 1 604 cm^{-1} .

Il se produit donc un déplacement vers les hautes fréquences de la première vibration (de 1 860 à 2 031) et vers les basses fréquences de la seconde vibration (de 1 604 à 1 500 cm^{-1}) en passant de la molécule de diborane à celle du borohydrure d'aluminium. Ceci est dû au fait que, lorsque la liaison bore-métal prend un caractère ionique, la vibration de fréquence supérieure devient vibration de valence de l'ion BH_4^- tandis que la vibration de fréquence inférieure devient vibration de déformation BH de ce groupement.

D'autre part, l'examen du spectre d'absorption I.R. du borohydrure de lithium révèle l'existence d'une bande vers 1 250 cm^{-1} , qui n'apparaît pas dans le spectre des autres borohydrures. Sa présence dans le cas du borohydrure de lithium pourrait correspondre à la vibration ν_2 de déformation de l'ion BH_4^- dans le réseau du borohydrure de lithium et s'expliquerait par la réduction due au champ cristallin, de la symétrie de cet ion.

TABLEAU II

Composé	Fréquences en cm^{-1}					
	Vibrations de valence BH		Liaisons hydrogène		Vibrations de déformation BH dans le plan hors du plan	
B_2H_6	2 614	2 522	1 990-1 850	1 604	1 175	974
$\text{Be}(\text{BH}_4)_2$	2 630	2 515	2 165-1 985	1 530	-	-
$\text{Al}(\text{BH}_4)_3$	2 559	2 493	2 220-2 000	1 500	1 114	978
LiBH_4	2 320	(2 404-2 245)	aucune bande importante		1 096	-

3/ Etude des solubilités

Les hydrures de bore, très solubles dans les solvants polaires, forment avec ces derniers des complexes dont la dissociation s'accompagne le plus souvent d'une dégradation de l'hydruire. Ainsi le borohydrure d'aluminium conduit avec l'éther et la triméthylamine, à des composés d'addition à partir desquels il n'est pas possible de le régénérer. Ces difficultés expliquent les nombreux échecs dans les tentatives de préparation des borohydrures en solution, mentionnés plus loin.

Le tableau III de la page suivante résume les solubilités du borohydrure de lithium, du borohydrure d'aluminium et du diborane dans différents solvants :

TABLEAU III

Solvants	F °C	Eb °C	LiBH ₄	Al(BH ₄) ₃	B ₂ H ₆
Diéthyléther	- 116,3	34,6	+	+	leg. soluble
Triméthylamine	- 124	3,5	-	+ complexe	+ complexe
Isopropylamine	- 101,2	34	+	+	non déterminé
Tétrahydrofurane	- 50	64,7	+	+	+
Pyridine	- 42	115,3	non déterminé	+	non déterminé
Diglyme	-	160	+	+	leg. soluble
Benzène	+ 5	80	-	+	non déterminé
Ammoniac liquide	- 77,7	- 33,3	+	+	+

+ Soluble

- Insoluble

4/ Etude de l'hydrolyse de l'ion borohydrure

Lors des analyses chimiques des ammoniacates synthétisés dans ce travail, la teneur en bore est déterminée par dosage de l'acide borique formé par l'hydrolyse de ces composés. Les difficultés rencontrées au cours de cette opération proviennent de la nécessité d'oxyder quantitativement le bore, initialement à l'état borohydrure BH₄⁻, en acide borique H₃BO₃.

L'équation généralement utilisée pour formuler la réaction d'hydrolyse de l'ion borohydrure BH₄⁻



ne donne aucune indication sur le mécanisme et les étapes intermédiaires de cette réaction particulièrement complexe. Ce problème très important fait encore l'objet de nombreuses recherches.

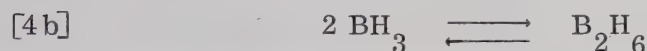
Divers auteurs ont étudié l'hydrolyse du borohydrure d'aluminium. FASOLINO, KEOUGH et HANSEN (23) ont conduit cette étude à différentes tempé-

ratures et en présence de catalyseurs tel que H_2PtCl_6 . RULON et MASON (24) ont observé que la réaction d'hydrolyse du borohydrure d'aluminium, représentée globalement par l'équation :



conduit dans certains cas à la formation de produits bruns, auxquels ces auteurs n'ont pu attribuer de formule définie. Enfin KILPATRICK (25) et SCHLESINGER (26) signalent que la réaction [3] ne semble totale que si l'eau est ajoutée très lentement à basse température.

De leur côté, les auteurs soviétiques (27) étudiant l'hydrolyse de LiBH_4 , NaBH_4 et CsBH_4 dans des solutions tampons de borates, à différents pH, ont établi que la vitesse de cette réaction est proportionnelle aux concentrations en ions borohydrures et en protons H^+ et reste pratiquement indépendante de la nature du cation. Aucune hydrolyse n'a lieu lorsque la concentration en ions H^+ dans la solution est nulle. L'étude de la décomposition de LiBH_4 en milieu très acide, a permis d'établir qu'au cours de la réaction d'hydrolyse il se forme dans un premier stade le diborane $(\text{BH}_3)_2$, dimère de la borine BH_3 :



Ainsi, le problème de l'hydrolyse de l'ion borohydrure est étroitement lié à celui de l'hydrolyse du diborane et un schéma général d'hydrolyse de l'ion BH_4^- a été proposé.

II - MONOGRAPHIES

Les propriétés physiques du diborane et des borohydrures de lithium, aluminium et béryllium ont fait l'objet de nombreuses recherches portant entre autres, sur les déterminations des pressions de vapeur, densités des liquides et des gaz, points de fusion et d'ébullition, constantes critiques, chaleurs de formation et hydrolyse de ces composés (4, 6, 28, 34).

1/ Diborane B_2H_6

Le diborane est un gaz à température ordinaire ($F = -165,5^\circ\text{C}$; $E_b = -92,5^\circ\text{C}$), dont l'odeur nauséuse est caractéristique et dont la toxicité, relevée dès 1951 par ROSENDAAL (35) sur quatre ingénieurs chimistes attachés aux

recherches sur les nouveaux carburants, a fait l'objet d'études systématiques sur l'animal (36). Le tableau IV ci-après donne une idée des dangers comparés que présentent d'une part les hydrures de bore, toxiques du système nerveux central et irritants pulmonaires, et les composés chimiques réputés nocifs d'autre part.

TABLEAU IV

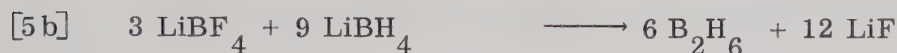
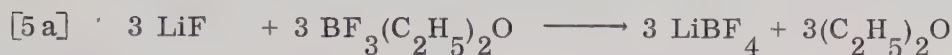
composés chimiques	tension de vapeur à 25°C (torrs)	concentration max. tolérable 8 h par jour	concentration moy. décelable à l'odeur	concentration létale (50 % des rats en 4 h)	Indice de risque
diborane	gaz	0,1 ppm	3,7 ppm	80 ppm	25 000
pentaborane	200	0,00	2,5	6,8	40 300
décaborane		0,05	0,35	45,5	1,4
hydrazine	14,5	1	3 à 4	570	33
diméthyl-hydrazine	157	0,5	6 à 14	242	889
tétrachlorure de carbone	110	25		23 900	6
benzène	100	25		16 000	7,8
acide cyanhydrique	670	10	0,9	70	14 875

Les propriétés thermodynamiques du diborane ont été rassemblées par EVANS et ses collaborateurs (37). La chaleur de formation du diborane, déterminée d'une part par décomposition en ses éléments (38), d'autre part par explosion en présence de stibine (39), est respectivement $+6,7 \pm 0,5$ kcal/mole et $+7,5$ kcal/mole. Sa pression de vapeur en fonction de la température est donnée par l'équation :

$$\log p_{\text{torrs}} = 7,185 - 782,8/T (^{\circ}\text{K})$$

BAUER, étudiant la cinétique de la pyrolyse et de l'action du diborane sur H_2O vapeur, D_2 , C_2H_4 , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ et CO , a trouvé que la chaleur de dissociation du diborane en groupements BH_3 est égale à 28 ± 2 kcal/mole (40, 41). Toujours selon cet auteur, le degré de dissociation du diborane est seulement de $1,63 \times 10^{-4}$, à 155°C , sous une pression de 1 atmosphère.

Il existe de nombreux procédés de préparation du diborane (10). Le plus couramment utilisé au laboratoire est celui qui fait appel à l'action de l'éthérate du trifluorure de bore sur une solution étherée de borohydrure de lithium :

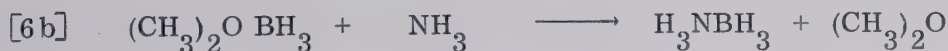


La somme des deux équations [5 a] et [5 b] redonne l'équation [5] multipliée par le coefficient 3. Cependant SCHECHTER (42) a montré que la réaction [5 b] est réversible. Le rendement en diborane de l'opération est déterminé par titrage de l'acide borique obtenu par hydrolyse du diisopropoxyborane $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{BH}$, produit de la réaction du diborane engendré sur l'acétone (43). Ce rendement est optimum lorsque la préparation du diborane est conduite à des températures comprises entre 10 et 25°C (44). Basée sur cette méthode qui permet d'obtenir du diborane de grande pureté, une usine pilote a été construite aux U.S.A. et permet d'obtenir pour chaque opération 4,2 kg de diborane, le rendement de la réaction par rapport au borohydrure de lithium étant de 90,9 % (45).

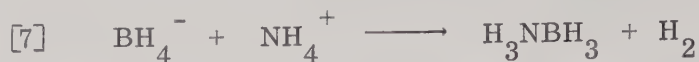
Les propriétés chimiques du diborane ont été rassemblées dans un article de fond par MIKHAILOV (46). La réaction de l'ammoniac sur le diborane est extrêmement complexe et peut conduire, selon les conditions opératoires, à l'obtention de composés divers tels que NH_4BH_4 , NH_3BH_3 , ou le diammoniacate de diborane $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$.

Le borohydrure d'ammonium NH_4BH_4 , solide blanc cristallisé, n'est pas stable et se décompose à température ordinaire en perdant de l'hydrogène, pour donner un solide de composition $(\text{BNH}_6)_x$ (47). A 25°C, le taux de décomposition d'un échantillon de NH_4BH_4 atteint 50 % en 6 heures. Ceci suggère qu'à cette température, les ions NH_4^+ et BH_4^- ne peuvent coexister.

L'ammoniacate $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ est obtenu par action de l'ammoniac sur le composé $(\text{CH}_3)_2\text{O} \cdot \text{BH}_3$ à - 78°C (48) :

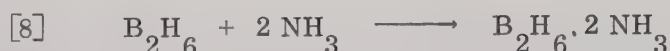


Il peut aussi être préparé par action des sels d'ammonium sur les borohydrures à température ambiante (49) :



C'est un solide cristallisé, soluble dans l'éther et dans NH_3 liquide, partiellement hydrolysé seulement par l'eau distillée. A température ordinaire, il évolue lentement vers la composition du diammoniacate de diborane.

Le diammoniacate de diborane $\text{B}_2\text{H}_6 \cdot 2 \text{NH}_3$ est obtenu généralement à l'état amorphe par action à très basse température de l'ammoniac sur le diborane (4, 50) :



La pyrolyse vers 200°C de ce composé conduit au borazole avec un rendement d'environ 40 % :



La détermination de la structure du diammoniacate du diborane a fait l'objet de nombreuses études. Les propriétés chimiques et le spectre Raman de ce corps mettent en évidence la présence de l'ion BH_4^- et conduisent à lui attribuer la formule $[(\text{NH}_3)_2\text{BH}_2]^+ (\text{BH}_4^-)$ (48, 49, 50-54).

Cette structure du diammoniacate de diborane faisant intervenir l'ion borohydrure, s'explique par le fait que l'ammoniac provoque toujours une coupure disymétrique de la molécule de diborane B_2H_6 , contrairement à l'action de la triméthylamine qui conduit à la formation de triméthylborane $(\text{CH}_3)_3\text{NBH}_3$ par coupure symétrique de B_2H_6 . Ces deux modes d'action sont schématisés sur la figure 1 :

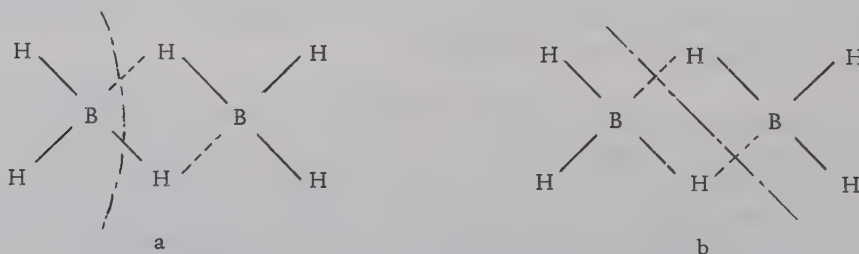


Figure 1 : Schéma de la rupture de la molécule B_2H_6
a) par l'ammoniac, b) par la triméthylamine

L'ammoniacate H_3NBH_3 ne peut donc pas être obtenu par action directe de l'ammoniac sur le diborane.

2/ Borohydrure de béryllium $Be(BH_4)_2$

Le borohydrure de béryllium est un solide cristallin incolore ($F = 123^\circ C$) se sublimant à $91,3^\circ C$. Sa tension de vapeur est donnée par l'équation :

$$\log p_{\text{torrs}} = 11,772 - 3\,240/T \text{ (}^\circ K\text{)}$$

SCHLESINGER (55, 56) a préparé ce composé par action du diborane B_2H_6 sur le diméthylbéryllium $Be(CH_3)_2$ ou l'hydrure de béryllium BeH_2 .

Une autre voie d'obtention du borohydrure de béryllium met en jeu l'action du chlorure de béryllium anhydre $BeCl_2$ sur le borohydrure de lithium $LiBH_4$, tous deux étant des produits commerciaux, conformément à la réaction :



Cependant la concentration en béryllium dans l'atmosphère du laboratoire ne doit pas dépasser $2 \mu g/m^3$ pour une journée de huit heures (3). Or, les données relatives à la concentration en béryllium dans l'air pour les différents composés de cet élément indiquent pour $BeCl_2$ à $108^\circ C$: $2 \mu g/m^3$, valeur raisonnable, et pour $Be(BH_4)_2$ à $20^\circ C$: $4,35 \times 10^6 \mu g/m^3$ soit sensiblement 2×10^6 fois plus que la limite tolérable. Ces indications proscrirent toute recherche sur les composés du béryllium dans un laboratoire non spécialement équipé.

3/ Borohydrure d'aluminium $Al(BH_4)_3$

Le borohydrure d'aluminium est un liquide volatil ($F = -64,5^\circ C$; $E_b = 44,5^\circ C$). Il est très instable et explose en présence de traces de vapeur d'eau. A température ambiante, il se polymérise partiellement en perdant de l'hydrogène. Sous forme gazeuse, en atmosphère inerte, sa décomposition ne devient rapidement importante qu'à des températures supérieures à $150^\circ C$ et semble suivre une cinétique du premier ordre (26, 57).

La densité, la viscosité et la tension superficielle de ce composé ont été étudiées par SMITH (58). Sa tension de vapeur donnée par la relation :

$$\log p_{\text{torrs}} = 7,808 - 1\,565/T \text{ (}^\circ K\text{)}$$

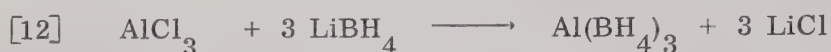
est déjà très importante à $0^\circ C$ (119 torrs). Sa chaleur de vaporisation est égale à $7,60 \text{ cal/mole}$.

Les chaleurs d'hydrolyse et de combustion du borohydrure d'aluminium liquide, mesurées par RULON et MASON (24), sont respectivement de 196 et 989 kcal/mole ce qui conduit à une valeur moyenne de la chaleur de formation égale à 72,1 kcal/mole.

Le borohydrure d'aluminium fut isolé par SCHLESINGER (59) au terme de l'action du diborane sur le triméthylaluminium :



De nombreuses voies d'obtention de ce composé ont depuis été prospectées. Le seul procédé de préparation utilisé jusqu'à présent de façon courante, fait appel à la réaction décrite par SCHLESINGER (56, 60) et représentée par l'équation [12] où le chlorure d'aluminium réagit sur le borohydrure de sodium ou de lithium, tous les réactifs se trouvant à l'état solide.

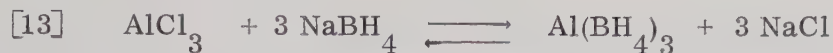


Cette réaction est conduite sous pression réduite, à température supérieure à 100°C. Son rendement est conditionné par l'utilisation de réactifs purs et très finement divisés, un chauffage rapide et uniforme, et la présence d'un léger excès de chlorure d'aluminium. Cependant cette préparation présente deux inconvénients majeurs. D'une part, le déplacement du borohydrure d'aluminium par distillation de ce composé au fur et à mesure de sa formation, est difficile. NOTH (61) explique cette difficulté par l'existence de complexes entre le borohydrure d'aluminium et le borohydrure de lithium ou le chlorure d'aluminium. D'autre part, cette réaction en phase solide à température élevée est difficilement contrôlable et de ce fait dangereuse car elle s'emballe facilement.

Pour pallier à ce dernier inconvénient, il a été proposé d'effectuer la réaction entre le borohydrure de lithium solide et le chlorure d'aluminium également solide, au sein d'une huile minérale blanche à point d'ébullition élevé jouant le rôle de tampon thermique (62-65).

Des tentatives de préparation du borohydrure d'aluminium au sein d'un solvant ont également été faites. BROWN et SUBBA RAO (66-68), étudiant la réaction du chlorure d'aluminium sur le borohydrure de sodium dans le diglyme (diéthylène-glycol-diméthyl-éther), ont obtenu en fin d'opération une solution limpide. L'absence du précipité de chlorure de sodium, même lorsque les réactifs sont introduits dans un rapport non stoechiométrique ($\text{AlCl}_3/\text{NaBH}_4 \neq 1/3$), montre que la réaction ne conduit pas à la formation du borohydrure d'aluminium. Cependant la solution des deux réactifs dans le diglyme présente un pouvoir réducteur très important vis-à-vis des groupements fonctionnels organiques et réagit avec les

oléfines pour former des trialkylboranes. BROWN et SUBBA RAO ont émis l'hypothèse de l'existence d'un équilibre correspondant à une faible concentration de borohydrure d'aluminium, de telle sorte que le seuil de précipitation du chlorure de sodium n'est pas atteint.



Enfin, de leur côté, SHORE et PARRY (51) rapportent la formation d'un polymère de l'hydrure d'aluminium dans l'éther à 25°C au bout de 38 heures.



Le borohydrure d'aluminium est soluble dans les éthers, les amines et dans de nombreux solvants organiques, même à des températures très basses (- 80°C). Il forme avec les éthers et la triméthylamine des complexes d'où il n'est pas possible de le régénérer.

Les composés d'addition du borohydrure d'aluminium avec l'ammoniac sont solides à la température ambiante. Cependant l'obtention de ces ammoniacates semble complexe et ne pas résulter d'une simple addition. D'autre part, le nombre de molécules d'ammoniac fixées varie (55, 56, 69).

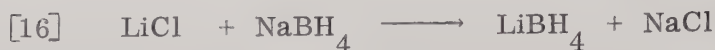
La formation de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$ s'effectue en trois étapes. Le borohydrure d'aluminium liquide, soumis à l'action de l'ammoniac, donne d'abord un solide blanc amorphe puis un liquide incolore se transformant enfin en cristaux incolores. Au cours de cette transformation, se produit une réaction secondaire conduisant à la formation de petites quantités de diborane et d'hydrogène. Le mono-ammoniacate ainsi obtenu peut encore fixer trois molécules d'ammoniac.

Plus récemment, TAYLOR (70) a obtenu le composé $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,1 \text{NH}_3$. Pour cela, il condense un grand excès d'ammoniac sur le borohydrure d'aluminium à la température de l'azote liquide et laisse ensuite le système se réchauffer à -78°C. A la température ambiante, le solide évolue donnant $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 5,3$ à $5,7 \text{NH}_3$. Le composé $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,1 \text{NH}_3$ est une poudre blanche, amorphe. Il se dissout dans l'eau froide ainsi que dans les solutions acides et basiques, mais il est insoluble dans les hydrocarbures, les éthers et les cétones.

4/ Borohydrure de lithium LiBH_4

Le borohydrure de lithium est aujourd'hui un produit commercial. Il peut être préparé avec de bons rendements par action du diborane sur l'hydrure de lithium dans l'éther (71, 72) ou par réaction de double décomposition dans l'iso-

propylamine entre le borohydrure de sodium et le chlorure de lithium (26) selon les équations :



C'est un solide blanc ($F = + 275^\circ\text{C}$ déc.), qui doit être manipulé à l'abri de l'air. Sa chaleur de formation, déterminée à partir de la chaleur d'hydrolyse par une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, est égale à $- 44,15 \text{ kcal/mole}$ (73).

La solubilité en poids du borohydrure de lithium dans l'ammoniac liquide et dans l'hydrazine à température ordinaire est respectivement de 48 % et 15,6 %. Il forme des composés d'addition très stables avec de nombreux solvants tels que les éthers, le tétrahydrofurane, le dioxane, les amines. Dans l'éther éthylique, il y a formation du complexe $\text{Li} [\text{Li}(\text{BH}_4)_2]$ dimère du borohydrure de lithium (61). Ces composés solvatés redonnent généralement le borohydrure de lithium par chauffage sous vide.

Le borohydrure de lithium est un composé stable, qui ne commence à perdre de l'hydrogène que vers 275°C . Cette température de décomposition augmente si le borohydrure de lithium est maintenu sous pression d'hydrogène (74).

Le borohydrure de lithium peut fixer 1, 2, 3 ou 4 molécules d'ammoniac (75). L'étude du système $\text{NH}_3 - \text{LiBH}_4$ à 20°C montre en effet l'existence de quatre ammoniacates stables. Les pressions de dissociation de ces composés à 20°C sont respectivement pour le mono-, di-, tri- et tétraammoniacate : 0,2 torr, 9,8 torrs, 34,5 torrs et 74,3 torrs (76).

5/ Borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$

La réaction du borohydrure de lithium sur le borohydrure d'aluminium conduit au composé $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ (61). Le borohydrure d'aluminium étant liquide, est absorbé par l'autre réactif ce qui évite l'emploi d'un solvant.

Cependant, le complexe $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, bien que diminuant la tension de vapeur du borohydrure d'aluminium qui peut être régénéré par chauffage, est signalé dans la littérature comme instable en l'absence de solvant (77, 78).

6/ Borohydrure de lithium surborohydrogéné $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ et hydrures complexes

Une réaction curieuse de préparation du composé $\text{LiBH}_4 \cdot \text{BH}_3$ est mentionnée dans la littérature (79) :



Par ailleurs, deux brevets consultés (80, 81) indiquent la préparation, en solution, de complexes $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ avec n entier supérieur ou égal à 1, ainsi que des composés du type $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ qui, lorsque n est égal à 4, n'est autre que le produit d'addition des deux borohydrures de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$. Ces borohydrures complexes sont obtenus par un procédé d'addition. C'est ainsi par exemple que $\text{LiBH}_4 \cdot 7 \text{BH}_3$ est préparé en solution dans le tétrahydrofurane par action du diborane $(\text{BH}_3)_2$ sur LiBH_4 . La fixation de groupements BH_3 est suivie par des mesures de conductivité.

D'après NOTH (61), le composé $\text{LiBH}_4 \cdot \text{BH}_3$ serait le composé ionique dérivé du diborane $\text{B}_2\text{H}_7^- \text{Li}^+$. Malheureusement l'évaporation du solvant (tétrahydrofurane ou diglyme) régénère les réactifs initiaux (78). D'autre part, tous les borohydrures complexes du type $\text{LiAlH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ ou $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ qui sont solubles dans les solvants polaires tels que l'éther et le tétrahydrofurane, forment avec ceux-ci des composés d'addition dont il est très difficile d'isoler le corps pur. Tous les essais effectués dans ce sens sont toujours accompagnés d'une perte très importante de groupements BH_3 . Par exemple, le composé multisolvaté $\text{LiAlH}_4 \cdot 4 \text{BH}_3$ obtenu à -50°C par action du diborane sur LiBH_4 en solution dans le tétrahydrofurane (THF), donne :

à -25°C	$\text{LiAlH}_4 \cdot 3 \text{BH}_3 \cdot 3 \text{THF}$
à 20°C	$\text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{BH}_3 \cdot 3 \text{THF}$
à 55°C	$\text{LiAlH}_4 \cdot 2 \text{BH}_3$ exempt d'après les indications bibliographiques (80), de molécules de solvant.

Cependant, ce composé possède une proportion de groupements BH_3 moitié de celle du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$. Son intérêt semble donc être très limité.

En conclusion, il semble d'après cette étude bibliographique, qu'aucun auteur ne soit encore parvenu à obtenir, sous forme de composés stables, solides à la température ambiante et libres de toute trace de solvant organique, des hydrures complexes de bore, aluminium et lithium c'est-à-dire des composés dont la proportion de groupements BH_3 soit supérieure à celle des borohydrures simples (ou "normaux") LiBH_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

CHAPITRE II

TECHNIQUES OPERATOIRES et MATIERES PREMIERES

La très grande réactivité et la toxicité pour l'organisme humain des composés du bore faisant l'objet de ce travail, rendent leurs manipulations très dangereuses. Les corps utilisés comme matières premières, c'est-à-dire le borohydrure de lithium LiBH_4 et le chlorure d'aluminium AlCl_3 , ainsi que les borohydrures synthétisés sont très fortement hygroscopiques et sont décomposés, le plus souvent de manière explosive, par des traces de vapeur d'eau. Il faut donc avoir recours à des techniques particulières permettant d'opérer en atmosphère rigoureusement anhydre, et prendre des précautions supplémentaires dictées par la toxicité de ces composés. Il s'est d'autre part avéré indispensable de disposer d'un matériel de protection efficace contre les explosions particulièrement violentes et destructrices qui jalonnèrent ces recherches. La figure 2 montre une vue générale du laboratoire de synthèse et du dispositif de sécurité utilisé.

I - TECHNIQUES OPERATOIRES

L'azote utilisé dans le présent travail comme gaz de remplissage de la boîte à gants et comme atmosphère confinée exempte de vapeur d'eau et d'oxygène est l'azote dit de qualité "spectrographiquement pur" à 99,998 % fourni par l'AIR LIQUIDE. Les teneurs en impuretés de ce gaz sont les suivantes :

Argon	5 ppm
O_2	5 ppm
H_2O	5 ppm
H_2	1 ppm

Par sécurité, cet azote passe encore dans un piège à -195°C disposé avant l'appareillage et destiné à piéger l'eau.

1/ Boîte à gants

Toutes les manipulations de composés dangereux de par leur toxicité et surtout leur extrême réactivité vis-à-vis de la vapeur d'eau et de l'oxygène, ont été effectuées en atmosphère contrôlée d'azote sec. Nous avons pour cela utilisé une boîte à gants type "OMEGA", licence C.E.A., construite par la société SETARAM. La figure 3 montre une vue générale de l'installation.

Cette boîte, de forme parallélépipédique (1 000 x 800 x 800), possède un plancher soudé en dural (épaisseur 15 mm) et 5 panneaux en plexiglas (épaisseur 8 mm). Le châssis ainsi que les contre-cadres servant d'appui aux serre-joints, sont en acier doux. L'étanchéité au niveau des faces en plexiglas est assurée par des joints plats en caoutchouc sur lesquels les serre-joints régulièrement espacés assurent une pression uniforme. Elle est vérifiée au fréon après montage. Les écarts entre la pression régnant à l'intérieur et la pression atmosphérique extérieure, ne doivent pas excéder 10 cm d'eau en plus ou en moins.

Pour permettre l'introduction de produits sans polluer l'atmosphère d'azote sec de la boîte, cette dernière est munie d'un sas à vide de forme cylindrique (ϕ : 300 ; longueur : 400) en acier, dont la porte intérieure n'est ouverte qu'après pompage de l'air enfermé et balayage à l'azote sec. L'étanchéité au niveau des portes est réalisée au moyen de joints toriques.

La boîte est d'autre part équipée de deux passages de fluides et de 3 manchettes à gants, d'un diamètre de 150 mm, munies de portes permettant d'isoler, en période de non utilisation, l'intérieur des gants de l'atmosphère interne de la boîte. Les deux manchettes situées dans un même plan horizontal au milieu du panneau de plexiglas, servent à manipuler alors que la troisième placée au niveau du sas permet de manoeuvrer commodément la porte de ce dernier. Les gants de Néoprène utilisés sont à présent fabriqués en France.

En raison des conditions sévères de travail imposées par l'extrême réactivité des composés manipulés vis-à-vis de l'oxygène et, plus encore, de la vapeur d'eau, un recyclage permanent de l'azote pur (99,998 %) constituant l'atmosphère interne de la boîte à gants, est effectué avec passage dans un dispositif desséchant. D'autre part la boîte est maintenue en légère surpression afin d'éviter toute entrée d'air atmosphérique accidentelle.

Le dispositif d'arrêt de la vapeur d'eau, représenté sur la figure 4, consiste en 2 tubes Pyrex de 30 mm de diamètre et 920 mm de hauteur totale, garnis

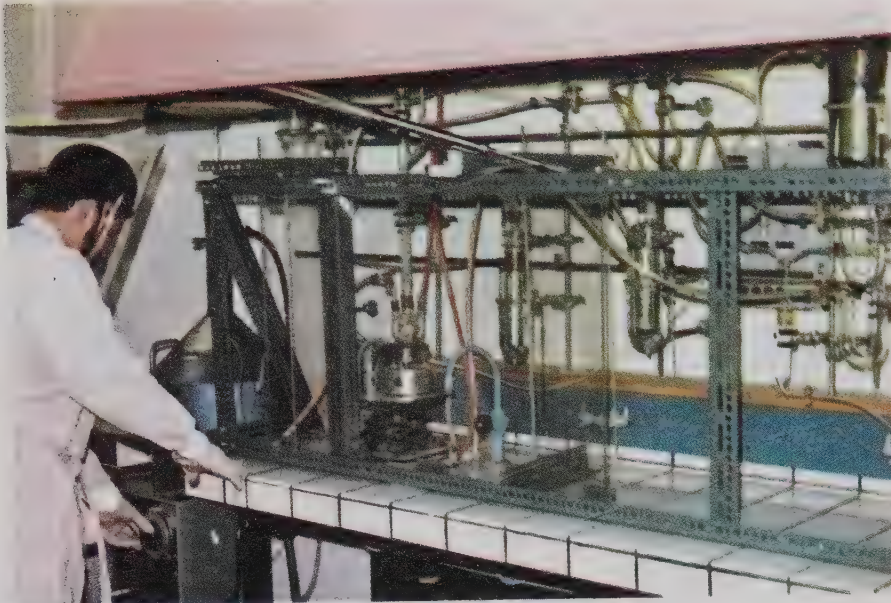


Figure 2

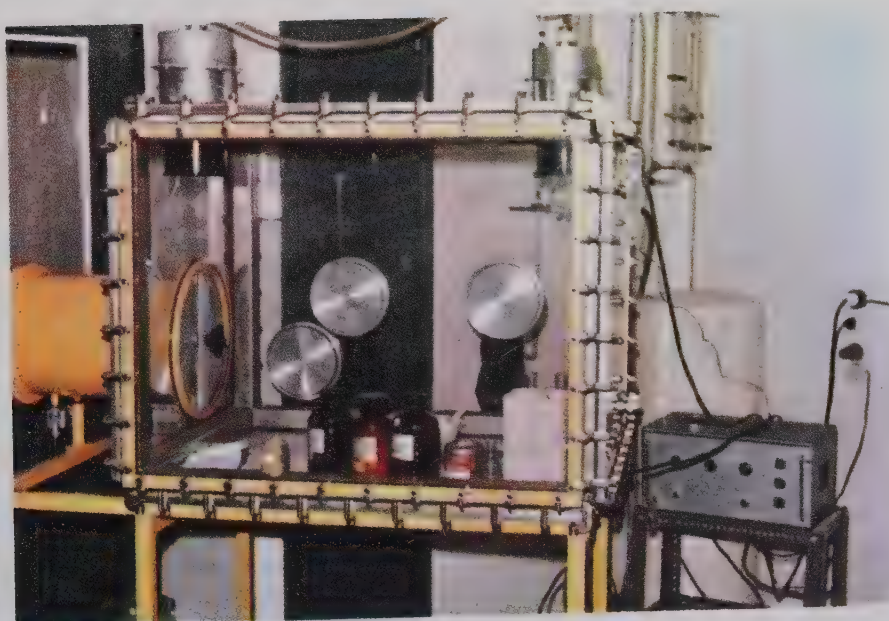


Figure 3

de tamis moléculaire du type 4 Å (granules d'un diamètre de 3,2 mm) et munis à leur base d'un verre fritté de porosité 1 permettant une répartition uniforme du fluide à dessécher sur toute la section des tubes. Grâce au montage en by-pass et aux résistances bobinées autour des 2 tubes Pyrex, les pièges sont purifiés alternativement "in situ", ce qui permet de ne pas interrompre le recyclage de l'azote de la boîte. Cette purification est effectuée périodiquement par évacuation vers 200°C.

La régulation de la pression est obtenue au moyen d'un manomètre différentiel monté sur la boîte, d'un groupe compresseur-dépresseur et d'électrovannes placés à l'intérieur d'une cloche réservoir de 150 litres, et d'un coffret d'asservissement électronique.

Le manomètre de régulation est constitué par un tube en U dont l'une des branches est en communication avec la boîte à gants par l'intermédiaire d'un tube de faible section, et dont l'autre branche est en communication avec l'atmosphère. Ce tube, partiellement rempli d'eau carbonatée, est muni de deux électrodes (une dans chaque branche du U) qui commandent, par l'intermédiaire du coffret électronique, la régulation automatique de la pression à l'intérieur de la boîte. Cette pression est déterminée par les positions verticales relatives -et réglables- des deux électrodes entraînant, par le jeu des deux électrovannes et du groupe compresseur-dépresseur, l'une le remplissage, l'autre la vidange de l'atmosphère gazeuse de la boîte à partir du réservoir d'azote pur.

Le coffret de régulation est muni d'un commutateur à trois positions ("Automatique", "Automatique avec circulation" et "Manuel") permettant de sélectionner les conditions de travail appropriées. La première position ("Automatique") correspond aux périodes de non utilisation de la boîte, en assurant uniquement la régulation automatique de pression qui varie du fait de l'étanchéité imparfaite de l'installation et des écarts thermiques. La seconde possibilité ("Automatique avec circulation") utilisée lors des manipulations, assure en plus de la régulation de la pression, le recyclage permanent, avec épuration, de l'atmosphère de la boîte. La troisième position ("Manuel") comprend comme la précédente, le fonctionnement continu du compresseur (recyclage), mais la commande des électrovannes n'est plus automatique. Elle est obtenue par une clé à rappel manoeuvrée manuellement permettant le remplissage ou la vidange de la boîte. Ces conditions de travail sont employées lors des purges, des mises en place des gants, etc...

La figure 4 représente le schéma général du circuit gazeux à l'extérieur de la boîte. A l'entrée et à la sortie de cette dernière, l'azote passe à travers des filtres dépoussiérants. Les canalisations sont en cuivre 8/10 serties sur raccords ERMETO et les vannes utilisées sont les vannes EDWARDS 1/2". La purge de la boîte est effectuée en gonflant à l'intérieur, un ballon sonde météorologique. Celui-ci chasse l'air et vient occuper tout le volume libre. Lors du dégonflage du ballon, de l'azote pur est envoyé dans la boîte. Cette opération est répétée quatre fois, puis

l'eau adsorbée sur les parois intérieures des faces de plexiglas est désorbée par recyclage permanent de l'atmosphère gazeuse sur le dispositif desséchant pendant plusieurs jours. Il semble en effet que dans ce type de boîte à gants, les difficultés rencontrées pour obtenir une teneur en eau inférieure à quelques dizaines de parties par million (80 à 100 ppm) soient imputables beaucoup plus à l'équilibre de désorption des faces internes de plexiglas qu'à la diffusion de la vapeur d'eau atmosphérique à travers cette matière.

2/ Atmosphère confinée d'azote pur

Toutes les réactions étudiées dans le cadre de ce travail doivent être effectuées en atmosphère inerte rigoureusement exempte de vapeur d'eau. Pour cela, il a été fait appel à un dispositif d'atmosphère confinée décrit au chapitre IV (cf. fig. 11) et qui permet de maintenir dans tout l'appareillage une pression d'azote sec légèrement supérieure à la pression atmosphérique.

Cependant, certaines réactions, celles notamment faisant intervenir la préparation du diborane, doivent être effectuées sous circulation d'azote pur. Le même montage que celui représenté sur la figure 11 peut être utilisé dans ce but, mais avant son renvoi dans l'atmosphère extérieure, l'azote passe par un ballon compte-bulles rempli de benzène et dont la sortie est munie d'un coupe-flamme. Cette dernière précaution est en effet rendue nécessaire par l'éventualité d'un dégagement à l'air libre, de diborane.

3/ Dispositif d'obtention d'ammoniac exempt de vapeur d'eau

Afin de précipiter les ammoniacates des divers borohydrures, très hygroscopiques, préparés au cours de ce travail, il est indispensable de dessécher l'ammoniac très soigneusement pour éviter toute décomposition explosive de ces composés. Pour cela, l'ammoniac, stocké liquide sous dix atmosphères, passe d'abord dans un tube muni d'un robinet à trois voies qui permet soit de purger l'installation, soit de diriger ce gaz vers le vase réactionnel. A la sortie de ce tube, l'ammoniac traverse successivement deux pièges en U immergés dans des bains réfrigérants à -30°C (cf. fig. 11). Cette façon d'opérer s'est révélée plus commode et tout aussi satisfaisante que le stockage préalable de l'ammoniac liquide sur du sodium métallique.

Dans le vase réactionnel, l'ammoniac est condensé à la température de l'azote liquide. L'excès de gaz non condensé, avant le rejet dans l'atmosphère, passe dans une soupape à sécurité de mercure permettant d'éviter toute entrée d'air en cas de dépression dans l'appareil (figure 11). En l'absence de la soupape à sécurité de mercure, des explosions se sont en effet produites lors de la condensation de l'ammoniac dans le vase réactionnel. L'ensemble du dispositif utilisé est représenté sur la figure 11.

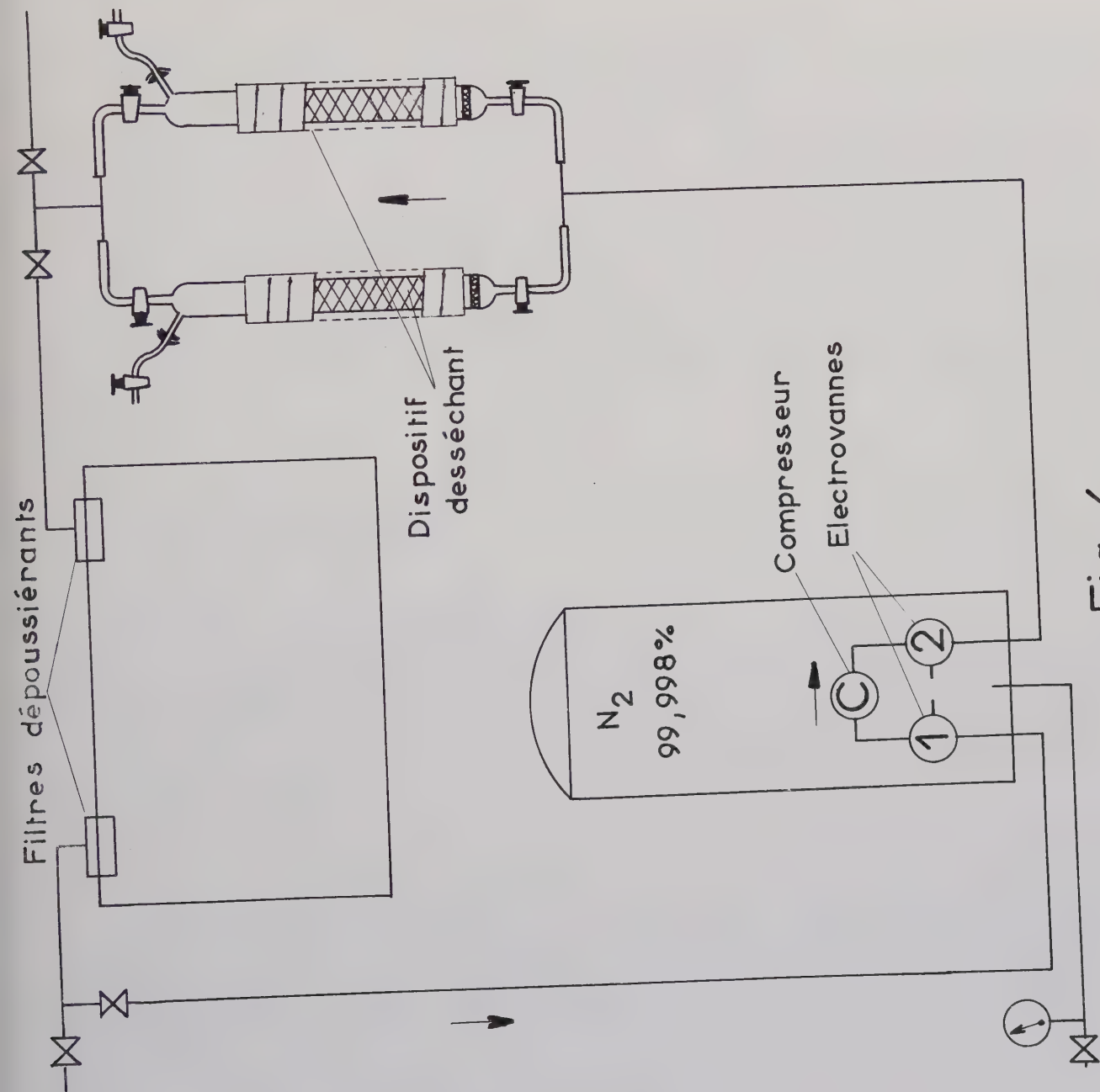


Fig 4

Figure 4 : Schéma général de l'installation de la boîte à gants.

4/ Bains réfrigérants

L'utilisation de l'azote liquide permet de maintenir une température voisine de -195°C .

Pour une température de -78°C , le bain carboglace-trichloréthylène est préféré au bain carboglace-acétone afin d'éliminer les risques d'incendies en cas d'explosion. D'autre part, il s'est avéré nécessaire au cours de ce travail de maintenir pendant plusieurs heures des températures intermédiaires ($\sim 120^{\circ}\text{C}$) entre celle de l'azote liquide (-195°C) et celle du mélange saturé trichloréthylène-carboglace (-78°C). Pour cela, il a été fait appel à un dispositif représenté sur la figure 5, comprenant un amplificateur électronique 1 à sensibilité réglable, relié à une sonde à résistance chauffante 2 plongeant dans le bain réfrigérant 3. Ce coffret de régulation commande un jeu de deux électro-vannes 4 permettant l'envoi discontinu d'azote liquide à partir d'un récipient de stockage 5, par l'intermédiaire d'une canne de soutirage 6 isolée sous vide pour réduire les pertes thermiques. L'azote liquide circule dans un serpentin 7 immergé dans le bain réfrigérant d'isopentane.

II - MATIERES PREMIERES

1/ Borohydrure de lithium

Produit MERCK, le borohydrure de lithium LiBH_4 (P.M. 21,73) se présente sous forme de blocs blancs, irréguliers, et est conditionné en boîtes métalliques dont le couvercle est scellé à la paraffine. Ces boîtes sont ouvertes à l'intérieur de la boîte à gants et y sont laissées à demeure pour éviter toute détérioration du produit.

2/ Chlorure d'aluminium

Le chlorure d'aluminium AlCl_3 (P.M. 133,34), produit MERCK, est un solide jaunâtre, extrêmement déliquescent et à forte odeur d'acide chlorhydrique. Il se sublime à $177,8^{\circ}\text{C}$ et réagit très violemment avec l'eau à froid. Toutes les manipulations de ce composé ont donc lieu exclusivement à l'intérieur de la boîte à gants.

3/ Ethérate du trifluorure de bore

L'éthérate du trifluorure de bore $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (P.M. 141,93; $d = 1,125$), est un liquide extrêmement corrosif et dangereux.

Le composé utilisé est un produit MERCK. Initialement incolore, il s'altère lentement et prend une coloration brune. Il y a donc intérêt à ne posséder que des flacons de faible contenance (50 ou 100 ml) rapidement utilisés.

D'autre part, il faut éviter tout contact avec la peau et prendre grand soin de ne pas respirer les vapeurs, extrêmement toxiques, de ce composé. En conséquence, il est indispensable de disposer d'une hotte très efficace pour manipuler l'éthérate du trifluorure de bore.

4/ Solvants organiques

Les solvants (benzène, diéthyléther, toluène) utilisés dans ce travail, sont des produits MERCK "pour analyse". Leur degré de pureté est au minimum égal à 99,5 % et leur teneur en eau, déterminée par la méthode Karl Fisher, varie entre 0,05 % et 0,2 %.

Leur utilisation comme solvant des borohydrures exigeant qu'ils soient rigoureusement anhydres, ils sont desséchés avant usage par stockage sur des fils de sodium métallique.

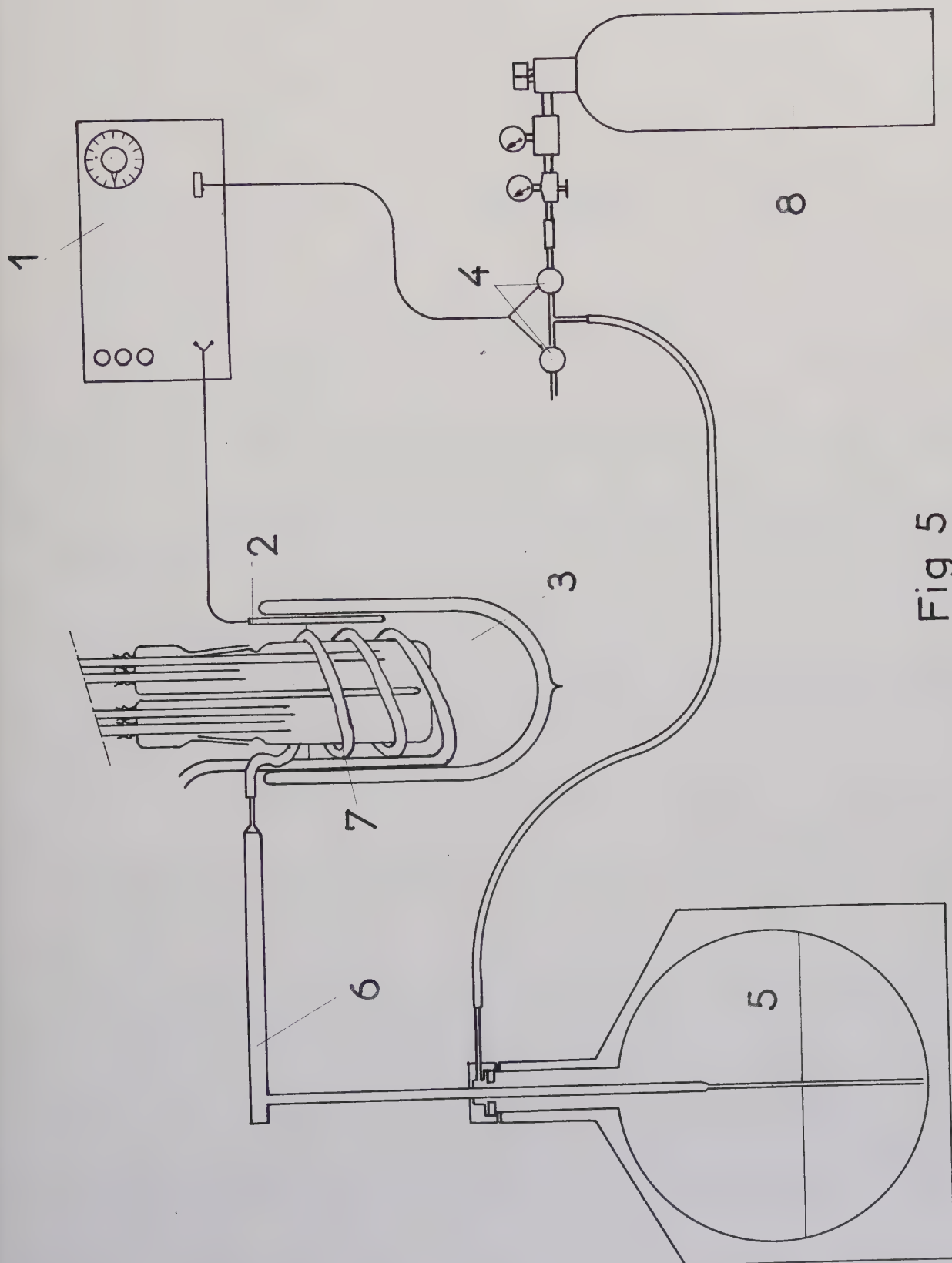


Fig 5

Figure 5 : Schéma du dispositif de régulation de la température.

CHAPITRE III

METHODES ANALYTIQUES

Ainsi qu'il a été précisé antérieurement, les recherches effectuées dans le cadre de ce travail portent sur trois types de composés. Ce sont :

1/ Les ammoniacates du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et du borohydrure d'aluminium éventuellement surborohydrogéné $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ avec $n \geq 0$.

2/ Les ammoniacates du borohydrure de lithium normal ou surborohydrogéné, de formule $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ($n \geq 0$).

3/ Les ammoniacates du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ et les ammoniacates de ce borohydrure éventuellement surborohydrogéné. Ces composés peuvent être représentés par la formule générale :



Afin de déterminer la composition de ces ammoniacates, il s'avère nécessaire de disposer de méthodes analytiques permettant d'établir la teneur en bore, hydrogène, aluminium, lithium et ammoniac de ces composés.

I - RECHERCHES BIBLIOGRAPHIQUES

1/ Analyse des borohydrures d'aluminium et de lithium

Synthétisant pour la première fois les borohydrures d'aluminium et de lithium, SCHLESINGER et ses collaborateurs (6) ont mis au point des méthodes analytiques permettant de déterminer la formule de ces composés.

a) Analyse du borohydrure d'aluminium

Plusieurs échantillons de borohydrure à l'état de vapeur, dont les volumes ont été mesurés, sont traités par un excès d'eau selon la réaction :



L'hydrogène dégagé est recueilli au moyen d'une pompe de Töpler et son volume est mesuré.

L'hydrolysate est alors traité par un excès d'alcool méthylique. Le bore passe sous forme de méthylborate qui est distillé et hydrolysé. L'acide borique ainsi obtenu est dosé par une solution de titre connu d'hydroxyde de baryum ou de soude non carbonatée, en présence de mannitol qui a pour effet d'exalter la fonction acide de l'acide borique par formation d'un complexe de pK_A égal à 4,5. L'acide borique, seul, est en effet beaucoup trop faible ($\text{pK}_A = 9,2$) pour être titré avec précision.

La solution résultant de l'hydrolyse d'un second échantillon de borohydrure d'aluminium, est traitée par l'acide chlorhydrique dilué pour dissoudre l'hydroxyde d'aluminium. L'aluminium est alors précipité et pesé sous forme de 8 - hydroxyquinolate $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$.

b) Analyse du borohydrure de lithium

Dans un vase réactionnel, un excès d'alcool méthylique est condensé à une température inférieure à celle de la solidification de ce composé, sur un échantillon pesé au préalable de borohydrure de lithium. Le réchauffement de l'alcool solide provoque une réaction vive s'accompagnant d'un dégagement d'hydrogène. Le mélange réactionnel est alors laissé plusieurs heures à température ordinaire jusqu'à réaction totale et le volume d'hydrogène recueilli est mesuré.

Par chauffage du contenu du vase réactionnel, le méthylborate distille et est titré sous forme d'acide borique comme dans le cas du borohydrure d'aluminium.

Le lithium est déterminé sur le résidu de distillation, par dosage de l'hydroxyde LiOH par une solution de titre connu d'acide chlorhydrique.

Cependant, SCHLESINGER souligne la difficulté à obtenir une distillation totale du méthylborate à partir de la solution résultant de l'alcool méthylique sur le borohydrure de lithium. Ce phénomène est sans doute dû à la formation du composé $\text{LiB}(\text{OCH}_3)_4$ selon la réaction [18] (82-84).



2/ Analyse des ammoniacates du diborane

Dans une série d'articles consacrés aux composés formés par le diborane B_2H_6 avec l'ammoniac, SCHULTZ et ses collaborateurs (49) dosent le bore sous forme d'acide borique en présence de mannitol et l'azote par la méthode de Kjeldahl.

3/ Dosages de l'ion borohydrure

Diverses méthodes de dosage de l'ion borohydrure BH_4^- sont décrites dans la littérature.

LYTTLE et ses collaborateurs (85) réduisent quantitativement, à pH inférieur à 7, les borohydrures par l'iodate en accord avec la réaction :



Pour cela, un excès d'iodate est ajouté à la solution à titrer, puis de l'iodure de potassium et de l'acide sulfurique. L'iode libéré est dosé par la méthode au thiosulfate.

D'après CHAIKEN (86), il est possible de titrer une solution de borohydrure par une solution d'hypochlorite, en présence de rouge Bordeaux comme indicateur :



BROWN et BOYD d'autre part (87) utilisent un excès de nitrate d'argent. La réaction avec BH_4^- est quantitative :



Le nitrate d'argent n'ayant pas réagi, est dosé par une solution de thiocyanate.

Enfin, la dernière méthode, décrite par HILL et ses collaborateurs (88), consiste en un dosage colorimétrique de l'ion borohydrure. D'après ces auteurs, l'absorption à $670 m\mu$ d'une solution bleue obtenue par action du borohydrure sur l'acide phosphomolybdique est fonction linéaire de la concentration en borohydrure.

4/ Dosage du bore dans ses composés par la méthode PIERSON

Etudiant un certain nombre de composés organiques du bore, PIERSON (89) a constaté qu'il n'était pas possible de mettre au point un procédé général de détermination quantitative du bore.

Le pouvoir oxydant de l'agent utilisé pour faire passer le bore du degré d'oxydation qu'il présente dans ses diverses combinaisons à celui qu'il a dans l'acide borique $B(OH)_3$, varie selon les composés envisagés. Afin d'obtenir des résultats satisfaisants pour le dosage du bore dans chacun de ses composés, il s'avère nécessaire de sélectionner l'oxydant de pouvoir optimum.

L'auteur précédent décrit donc diverses méthodes d'analyse qui se différencient par la nature des réactifs permettant l'attaque des diverses combinaisons de bore. Ces réactifs sont, soit une simple solution diluée de soude, soit un mélange d'acide trifluoroacétique concentré et d'eau oxygénée à 98 % dont le volume varie de 0,5 à quelques millilitres, ou bien encore de l'acide sulfurique à 85 % selon la méthode de CARIUS.

II - RESULTATS ANALYTIQUES EXPERIMENTAUX

Les dosages d'hydrogène, bore, aluminium, lithium et ammoniac dans les ammoniacates dont la synthèse fait l'objet de ce travail, c'est-à-dire $Al(BH_4)_3 \cdot nBH_3 \cdot xNH_3$, $LiBH_4 \cdot nBH_3 \cdot xNH_3$ et $LiAl(BH_4)_4 \cdot nBH_3 \cdot xNH_3$ avec $n \geq 0$, ont posé deux problèmes très complexes.

Le premier de ceux-ci, qui est d'ordre fondamental, concerne le mode d'hydrolyse de ces composés. Les difficultés rencontrées à ce sujet proviennent de la complexité, signalée dans le chapitre I, de la réaction d'hydrolyse de l'ion borohydrure (23-27). D'autre part, PIERSON (89) a démontré l'impossibilité de mettre au point une méthode générale de dosage du bore dans les composés de cet élément qu'il a étudiés. Chaque composé nouveau synthétisé au cours du présent travail, a donc nécessité de nouvelles recherches pour mettre au point un procédé analytique correct.

Le second problème analytique soulevé par les ammoniacates précédemment cités, est dû aux propriétés de ces composés. En effet, tous les ammoniacates préparés perdent de l'ammoniac à température ordinaire. Il en résulte une évolution au cours du temps, de leurs teneurs pondérales en B, H_2 , Al, Li et la composition pondérale de divers prélèvements risque d'être variable. Il est donc indispensable de rapporter les teneurs en B, H_2 , NH_3 et Li à celle de l'aluminium,

non volatil, c'est-à-dire d'exprimer les résultats analytiques obtenus par les rapports du nombre de moles ou d'atome-grammes de B, H₂, NH₃ et Li au nombre d'atome-grammes d'aluminium.

Ce problème a été résolu en mettant au point des méthodes analytiques permettant les dosages, sur un même prélèvement de l'ammoniacate, du volume d'hydrogène actif, du bore, de l'ammoniac et de l'aluminium. Un tel procédé permet d'obtenir à la fois les rapports B/Al, H/Al et NH₃/Al. Le rapport Li/Al, lorsqu'il s'agit d'un ammoniacate de borohydrure contenant du lithium, est établi sur un second prélèvement par dosage du lithium.

A - Techniques analytiques utilisées dans les dosages des ammoniacates

Lors de l'hydrolyse, dont le mode doit être adapté à chaque classe d'ammoniacates préparés et qui porte sur 100 à 200 mg de produit, l'hydrogène se dégage, permettant ainsi la détermination du volume d'hydrogène actif. D'autre part, au cours de cette réaction, le bore passe sous forme d'acide borique, l'aluminium et le lithium sont solubilisés et les molécules d'ammoniac solvatées.

Il importe donc de préciser les méthodes analytiques choisies pour la détermination quantitative, dans ces ammoniacates, de l'hydrogène, du bore, de l'aluminium, du lithium et de l'ammoniac. Parmi les diverses méthodes existant pour doser chacun de ces éléments ou composés, le critère essentiel présidant au choix est la nécessité de déterminer sur un même prélèvement, les rapports B/Al, H/Al et NH₃/Al.

1/ Dosage de l' "hydrogène actif"

La détermination de l' "hydrogène actif" d'un ammoniacate se fait par mesure du volume d'hydrogène gazeux dégagé par l'hydrolyse de ce composé. Cette réaction est analogue à celle d'hydrolyse du borohydrure d'aluminium :



Le volume d'hydrogène dégagé au cours de cette réaction (12 H₂) est donc le double du volume théorique d'hydrogène indiqué par la formule du borohydrure (6 H₂). Ce dernier volume, en cm³/g de substance, est calculé par la relation [22] :

$$[22] \quad V(\text{N.T.P.}) = \frac{N \times 22,400}{P.M.}$$

où N est le nombre de moles d'hydrogène dans la substance
et P.M. le poids moléculaire de cette substance.

Par convention, il est désigné par "volume d'hydrogène actif", le volume total d'hydrogène recueilli lors de l'hydrolyse de la substance (comprenant ainsi l'hydrogène provenant du réactif hydrolysant). Ce volume en cm^3/g est calculé par la relation [23] :

$$[23] \quad V_a(\text{N.T.P.}) = \frac{n \times 22.400}{\text{P.M.}}$$

où n est le nombre d'atome-grammes d'hydrogène dans la substance (12 H dans le cas du borohydrure d'aluminium).

La mesure du volume gazeux d'hydrogène est réalisée en reliant le vase d'hydrolyse à une burette à gaz, dont la colonne est thermostatisée à la température ambiante. Le nombre n_1 d'atome-grammes d'hydrogène par gramme de substance, est calculé par la relation [24] :

$$[24] \quad n_1 = \frac{V_e(\text{N.T.P.})}{22.400 \times p}$$

où $V_e(\text{N.T.P.})$ désigne le volume gazeux en cm^3 déterminé expérimentalement et ramené aux conditions normales de température et de pression
et p le poids en gramme du prélèvement

La connaissance de n_1 permet d'établir le rapport H/Al de l'ammoniacate. La détermination expérimentale des autres rapports B/Al, NH_3/Al et Li/Al permet alors de connaître la composition de l'ammoniacate et de lui attribuer une formule servant au calcul du poids moléculaire (P.M.).

2/ Dosage de l'ammoniac

Les recherches effectuées dans ce travail portent sur la synthèse de deux types de composés. La première série, désignée ci-après par série 1, concerne les ammoniacates du borohydrure d'aluminium surborohydrogéné ou non $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ($n \geq 0$) tandis que la seconde série, notée série 2, désigne les ammoniacates des borohydrures contenant du lithium. Ces derniers sont soit $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ soit $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot n\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$.

Dans les ammoniacates de la série 1, la basicité provient uniquement des molécules d'ammoniac fixées au borohydrure, contrairement aux ammoniacates de la série 2 dont l'alcalinité est due à l'ammoniac et également au lithium. Dans ce dernier cas, la présence du lithium risque de perturber le dosage de l'ammoniac mis au point sur les ammoniacates de la série 1 et il est par conséquent nécessaire d'étudier ce problème analytique séparément pour chacune des deux séries.

a) Dosage de l'ammoniac dans les ammoniacates de la série 1

Dans la plupart des cas, l'hydrolyse de l'ammoniacate est faite en milieu acide, et l'ammoniac est alors dosé par retour. Pour cela, l'ammoniacate est dissous dans un excès connu d'acide chlorhydrique de titre également déterminé. Après dégagement total de l'hydrogène, quelques gouttes de "Mischindikator 5", réactif MERCK coloré spécialement conçu pour le dosage de l'ammoniac et présenté comme étant une solution de rouge de méthyle avec meilleur virage du rouge violet (pH 4,4) au vert (pH 5,8), sont ajoutées à la solution et l'excès d'acide chlorhydrique est dosé par une solution de soude dont le titre, connu, est voisin de celui de l'acide chlorhydrique utilisé. L'expérience montre qu'il importe de ne pas ajouter l'indicateur coloré avant que la réaction d'hydrolyse ne soit totalement terminée car l'hydrogène formé au cours de cette réaction au sein de la solution, réagit sur le Mischindikator, composé organique ayant des liaisons non saturées. Ceci a pour effet de perturber totalement les réponses de ce dernier aux différents pH.

Dans certains cas particuliers, lorsqu'il s'avère nécessaire d'avoir recours à un mode d'hydrolyse ne permettant pas d'utiliser la méthode décrite ci-dessus, l'ammoniac est déplacé de l'hydrolysate par chauffage en milieu fortement basique et recueilli dans un excès connu d'acide sulfurique dont le titre a été préalablement déterminé. L'ammoniac, dans cette solution d'acide sulfurique, est alors dosé par retour.

b) Dosage de l'ammoniac dans les ammoniacates de la série 2

Le problème est ici compliqué par la présence du lithium entrant dans la composition de l'ammoniacate. Lors de l'hydrolyse de ce dernier, le lithium risque de perturber le dosage de l'ammoniac dans la méthode acidimétrique par retour utilisée pour les ammoniacates de la série 1.

Des essais ont donc été effectués sur une solution témoin préparée en tenant compte des quantités relatives de lithium et d'ammoniac entrant dans la composition d'un ammoniacate du type $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{NH}_3$. La valeur de x , déterminée approximativement au préalable, est voisine de 10. Cette solution témoin est obtenue par mélange de 75 ml NH_4OH 0,0859 N et 10 ml LiOH 0,0960 N.

Pour obtenir une meilleure précision, la neutralisation par une solution HCl 0,1020 N de la solution témoin à laquelle quelques gouttes d'indicateur coloré ont été ajoutées, est également suivie potentiométriquement au moyen d'un pH-mètre Tacussel type TS 6 à système d'électrodes verre-calomel (fig. 6). L'erreur commise sur la détermination de l'ammoniac n'excède pas 1,3 %, et le point de neutralisation se situe à pH 4,8 c'est-à-dire dans la zone de virage du Mischindikator 5.

En conclusion de cette étude, il apparaît donc que la méthode de dosage par retour de l'ammoniac dans les composés de la série 1, est encore valable pour les ammoniacates de la série 2.

3/ Dosage du bore

Par hydrolyse de l'ammoniacate, le bore passe sous forme d'acide borique. Suivant la méthode mentionnée dans la partie bibliographique de ce chapitre, le dosage de l'acide borique est effectué en présence de mannitol, polyalcool soluble dans l'eau, par une solution non carbonatée de soude dont le titre est connu (environ 0,1 N). La neutralisation est suivie au moyen du pH-mètre.

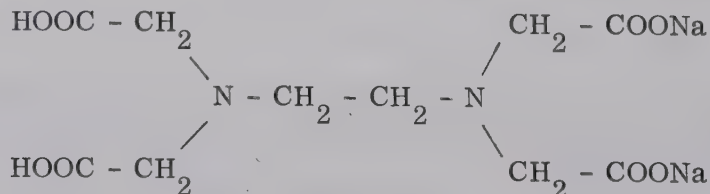
Cependant, l'hydrolysats sur lequel l'ammoniac a été dosé par retour selon la méthode décrite antérieurement, contient à côté de l'acide borique H_3BO_3 , des ions NH_4^+ et des ions Al^{3+} cités dans la littérature comme gênant le dosage de l'acide borique (90).

Les analyses faites sur une solution contenant 10 ml H_3BO_3 0,1025 N et 10 ml NH_4OH 0,1050 N ont montré que la détermination quantitative de l'acide borique n'est pas faussée par la présence d'ammoniaque lorsqu'il est procédé de la manière suivante. La solution basique à doser est ramenée à un pH compris entre 6,3 et 7 par HCl. Après addition de mannitol jusqu'à la stabilisation du pH vers 4, l'acide borique est titré au pH-mètre par une solution de soude de titre connu. L'erreur commise est inférieure à 1 %.

Le problème analytique posé par la présence d'ions Al^{3+} dans la solution d'acide borique à doser, s'est révélé beaucoup plus délicat. La détermination quantitative de l'acide borique sur des solutions témoins contenant H_3BO_3 et Al^{3+} , est entachée d'une erreur systématique allant jusqu'à 15 %. L'aluminium consomme en effet une partie du réactif basique titrant pour former l'hydroxyde $Al(OH)_3$ et aucune des méthodes de PIERSON (89) n'est applicable ici. Deux solutions à ce problème peuvent être envisagées.

La première consiste à déplacer le bore de la solution de l'ammoniacate dans l'alcool méthylique, sous forme de méthylborate $B(OCH_3)_3$. Ce dernier, après hydrolyse, est alors dosé sous forme d'acide borique. Tous les essais effectués dans ce sens, en utilisant l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium ou le borohydrure de lithium commercial dont les teneurs en bore sont bien déterminées, ont conduit à des résultats nettement trop faibles. Cette méthode doit donc être écartée au profit de la suivante.

Elle consiste à doser l'acide borique dans la solution contenant l'aluminium, après que celui-ci ait été complexé au moyen d'une solution du réactif MERCK "Titriplex III", qui est le dihydrate du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique :



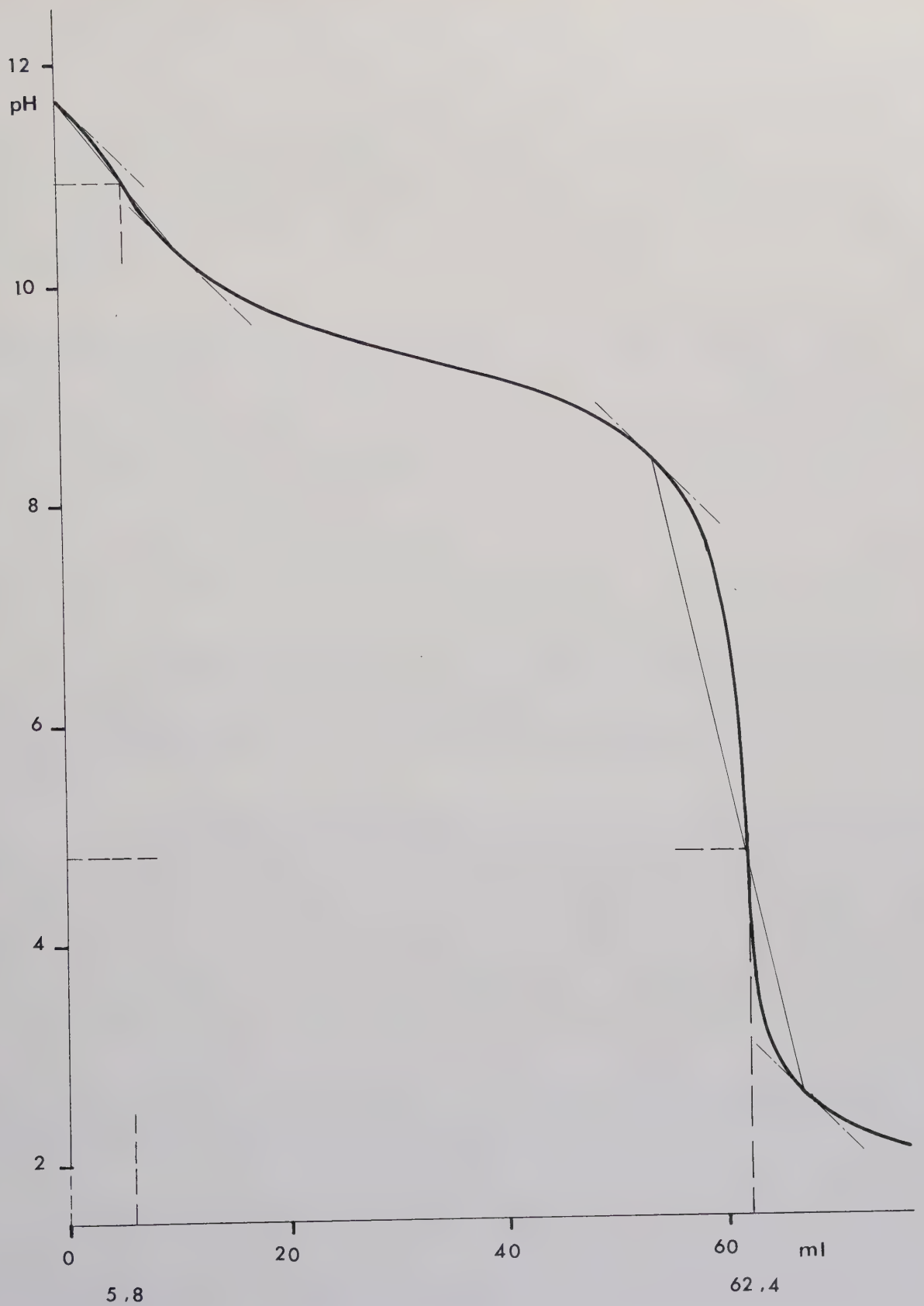


Fig. 6

Figure 6 : Courbe de neutralisation d'un mélange lithine-ammoniaque par une solution d'acide chlorhydrique.

Pour complexer un atome-gramme d'aluminium, il faut une molécule-gramme de Titriplex III. Cependant, un excès de ce réactif est ajouté à la solution d'une part pour s'assurer que l'aluminium est totalement complexé, d'autre part pour permettre un dosage par retour de cet élément au moyen d'une solution de titre connu de zinc ainsi qu'il est précisé dans le paragraphe consacré au dosage de l'aluminium.

Cette méthode de dosage de l'acide borique a été mise au point sur des solutions témoins contenant 40 ml NH_4OH 0,1035 N, 20 ml H_3BO_3 0,1025 N et 10 ml Al^{3+} 0,0995 M. Pour complexer l'aluminium, 25 ml de Titriplex III 0,1 M (excès par rapport à la quantité d'aluminium présent) sont ajoutés à chaque solution qui est alors portée à une température voisine de celle d'ébullition, et maintenue ensuite dix minutes dans un bain-marie d'eau bouillante. Après refroidissement, le pH est ramené à une valeur voisine de 7 et l'acide borique est titré en présence de mannitol.

Cependant, cette méthode analytique conduit à des teneurs en acide borique entachées d'une erreur systématique voisine de 11 % par excès.

L'hypothèse suivante a alors été formulée pour expliquer ce phénomène. Une solution d'acide borique, qui est un acide très faible, en présence d'un polyalcool tel que le mannitol, présente un caractère acide dont le pH de neutralisation par une solution sensiblement 0,1 N de soude, est voisin de 7,6 dans les conditions de ces dosages.

Or, le sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique possède encore deux fonctions acides libres. Il est donc plausible de penser que ces deux fonctions acides, également faibles, peuvent interférer dans le dosage de l'acide borique. Cette hypothèse a été confirmée en suivant au moyen d'un pH-mètre, la neutralisation de 25 ml de solution de Titriplex III 0,1 M par une solution de soude 0,1013 N (fig. 7). Deux points d'inflexion ont été effectivement relevés dans la courbe correspondante. Le premier de ces points est obtenu lorsque 12,5 ml de soude ont été ajoutés. Le second correspond à l'addition de 24,5 ml de soude.

D'autre part, les valeurs du pH correspondant à ces deux points d'inflexion sont respectivement de 6,25 et 8,01, valeurs qui encadrent le pH 7,6 de neutralisation de l'acide borique également par une solution 0,1 N de soude.

Il résulte donc de cette étude que, lors de la détermination quantitative de l'acide borique par la méthode décrite ci-dessus, le Titriplex III consomme une partie du réactif titrant (NaOH) ce qui explique l'erreur systématique par excès constatée dans les dosages précédents. Pour éliminer cette erreur, un mode de correction portant sur les calculs des résultats expérimentaux a été mis au point.

- Soient :
- $(\text{pH})_i$ le pH auquel est ramenée la solution à doser après que l'aluminium ait été complexé et avant addition du mannitol.
 - $(\text{pH})_v$ le pH du point d'inflexion dans la courbe du dosage de l'acide borique par la soude.
 - x le volume de solution titrée de soude correspondant au point d'inflexion précédent.
 - x_1 et x_2 les volumes de solution titrée de soude correspondant, sur la courbe de neutralisation du Titriplex III, respectivement aux valeurs $(\text{pH})_i$ et $(\text{pH})_v$ du pH (fig. 7).
 - y et y_1 les titres respectifs des solutions de soude utilisées pour les dosages de l'acide borique et du Titriplex III.

Avec ces notations, le nombre total de protons H^+ neutralisés par x ml de la solution de soude de titre y , est donné par la relation [25] :

$$[25] \quad [\text{H}^+] = xy \cdot 10^{-3}$$

Une partie de ces protons provient de l'acide borique, soit $[\text{H}^+]_B$, et l'autre partie du Titriplex III, $[\text{H}^+]_T$:

$$[26] \quad [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_B + [\text{H}^+]_T$$

$[\text{H}^+]_B$ est l'inconnue du dosage, alors que $[\text{H}^+]_T$ est donné par la relation [27] :

$$[27] \quad [\text{H}^+]_T = (x_2 - x_1)y_1 \cdot 10^{-3}$$

En remplaçant $[\text{H}^+]$ et $[\text{H}^+]_T$ par leurs valeurs dans la relation [26], il vient :

$$[28] \quad [\text{H}^+]_B = [xy - (x_2 - x_1)y_1] \cdot 10^{-3}$$

La relation [28] permet de calculer la teneur en acide borique de la solution dosée.

Une vérification expérimentale s'impose. La solution témoin préparée à la composition définie p. 45. Après addition de 25 ml de la solution 0,1 M de Titriplex III, le pH est ramené à la valeur 7,04. La courbe de neutralisation présente un point d'inflexion pour un pH égal à 7,585 et pour un volume de soude 0,1010 N

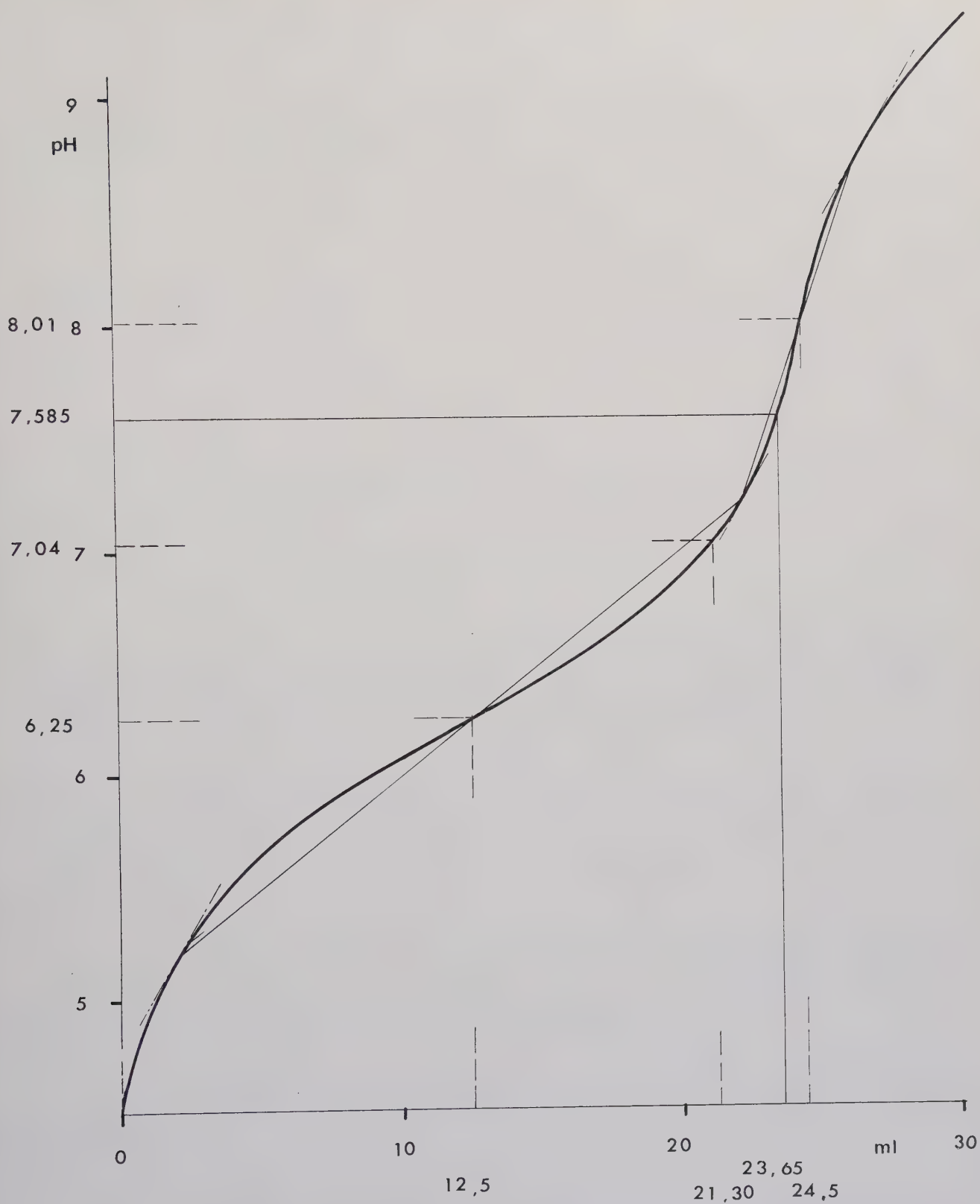


Fig. 7

Figure 7 : Courbe de neutralisation d'une solution du sel disodique de l'acide éthylène-diamine-tétracétique par une solution de soude.

égal à 22,57 ml (fig. 8). Pour calculer la teneur en acide borique de la solution, il faut appliquer la relation [28] avec :

$$x = 22,57 \text{ ml}$$

$$y = 0,1010 \text{ N}$$

$$(\text{pH})_i = 7,04 \quad \text{qui correspond à } x_1 = 21,30 \text{ ml}$$

$$(\text{pH})_v = 7,585 \quad " \quad x_2 = 23,65 \text{ ml}$$

avec $y_1 = 0,1013 \text{ N}$

Il vient donc :

$$[\text{H}^+]_B = [22,57 \cdot 0,1010 - (23,65 - 21,30) \cdot 0,1013] \cdot 10^{-3}$$

soit :

$$[\text{H}^+]_B = 2,042 \cdot 10^{-3}$$

L'erreur commise sur la détermination de l'acide borique dans la solution témoin est maintenant inférieure à 0,4 %, par défaut. En ne tenant pas compte de la correction due à l'acidité du Titriplex III, la teneur en acide borique est égale à $2,280 \times 10^{-3}$ ce qui correspond à une erreur par excès de 11,2 %.

Un dernier point reste cependant à éclaircir. La valeur à laquelle le pH de la solution est ajusté avant dosage, et après que l'aluminium ait été complexé, est comprise, d'après la méthode analytique qui vient d'être décrite, entre 6,3 et 7. Il importe de vérifier que la valeur de ce pH n'a pas une influence déterminante sur le résultat du dosage.

Pour cela, une solution témoin contenant 60 ml H_3BO_3 0,1025 N et 25 ml de Titriplex III 0,1000 M, est préparée. Sur un premier prélèvement, le pH est ajusté à la valeur 7 par l'ammoniaque. La teneur en acide borique, correction faite, est déterminée avec une erreur de 0,8 % par défaut.

Sur un second prélèvement, le pH est amené par l'ammoniaque à la valeur 6,30. L'erreur sur la détermination de l'acide borique est dans ce cas de 0,3 % par excès.

En conclusion, la méthode mise au point de détermination du bore sous forme d'acide borique dans l'hydrolysate des ammoniacates synthétisés dans ce travail, est donc satisfaisante et conduit à des résultats erronés à moins de 1 %.

4/ Dosage de l'aluminium

L'hydrogène actif est déterminé lors de l'hydrolyse de l'ammoniacate. L'ammoniac est dosé par retour sur l'hydrolysate, puis l'aluminium est complexé par un excès de Titriplex III et le bore est alors dosé sous forme d'acide borique.

La méthode qui consiste à doser ensuite l'aluminium par retour au moyen d'une solution titrée de zinc s'impose tout naturellement et présente l'avantage, sur la méthode gravimétrique basée sur la précipitation de l'aluminium sous forme de 8-hydroxyquinolate, d'être beaucoup moins fastidieuse et délicate lorsqu'il s'agit de très faibles quantités d'aluminium.

Pour permettre le dosage de l'acide borique dans l'hydrolysate, l'aluminium est au préalable complexé, à ébullition, par un excès de Titriplex III. Après le dosage de l'acide borique, le pH de la solution, qui est alors basique, est ramené par addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré à une valeur voisine de 4,6, puis tamponné à la valeur 4,62 par une solution standard d'acétate. L'excès de Titriplex III est alors dosé potentiométriquement au moyen d'une solution de titre connu de sulfate de zinc hydraté $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

Le titre de la solution de Titriplex III est déterminé par dilution exacte d'un poids connu de Titriplex, et celui de la solution de sel de zinc établi par dosage potentiométrique à l'aide de la solution précédente de Titriplex III.

Soit x le nombre d'atome-grammes d'aluminium dans la solution. En désignant par y et y_1 les titres connus respectivement de la solution de Titriplex III et de la solution de zinc, et par x_1 le volume de cette dernière solution nécessaire à la neutralisation de l'excès de Titriplex, la relation [29] permet de calculer :

$$[29] \quad x = (25 y - x_1 y_1) \cdot 10^{-3}$$

Un dosage d'aluminium sur une solution témoin dont la composition a été définie page 45, a ainsi été effectué (fig. 9). Le titre de la solution de Titriplex III est : $y = 0,1000 \text{ M}$, celui de la solution de zinc $y_1 = 0,1010 \text{ M}$. Il a fallu $x_1 = 14,84 \text{ ml}$ de la solution de zinc pour neutraliser l'excès de Titriplex. La teneur en aluminium de la solution est donc :

$$x = (25 \cdot 0,100 - 14,84 \cdot 0,101) \cdot 10^{-3}$$

Soit :

$$x = 1,001 \cdot 10^{-3}$$

L'erreur ainsi commise sur la détermination de l'aluminium n'excède pas 0,6 %.

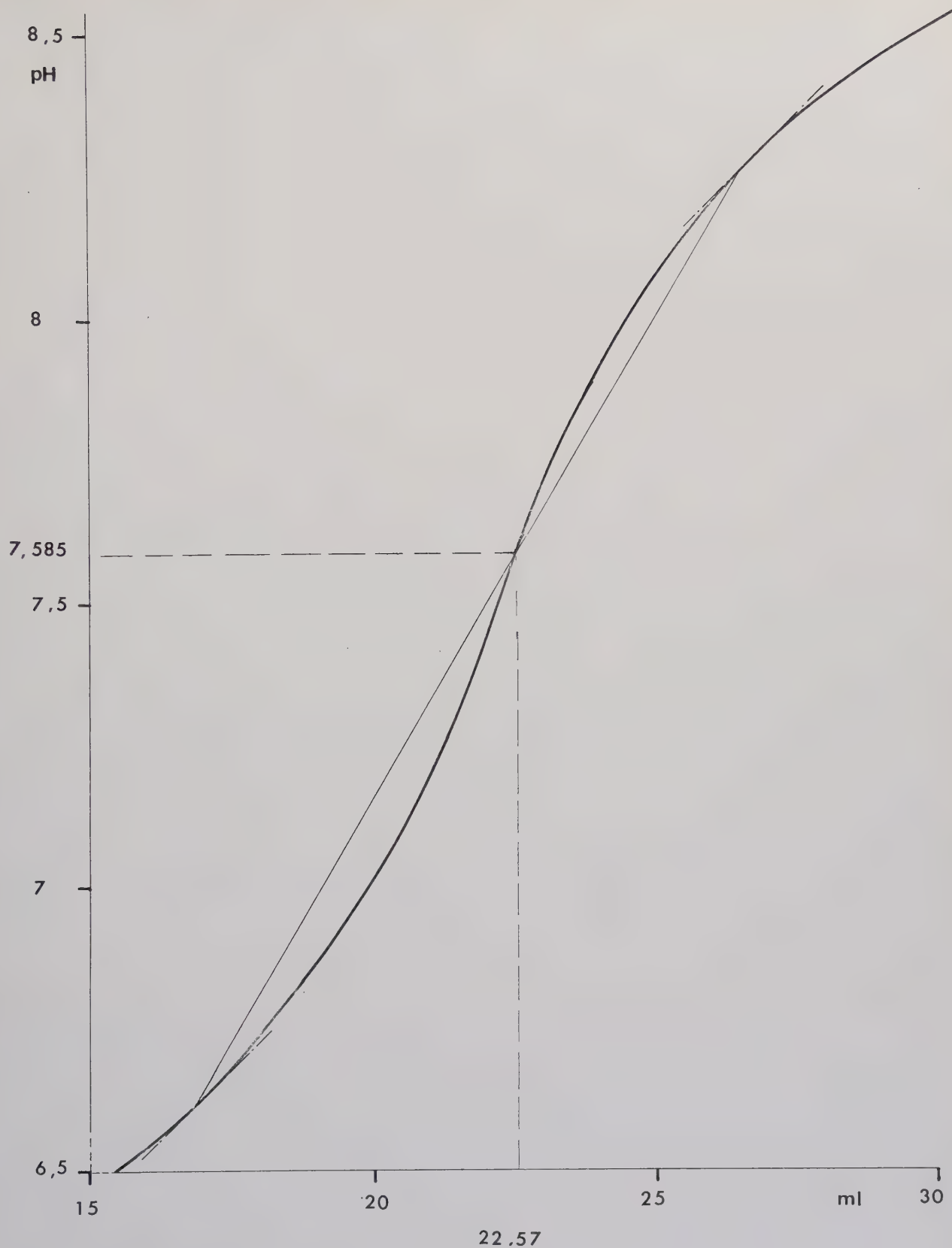


Fig. 8

Figure 8 : Courbe de neutralisation d'une solution d'acide borique par une solution de soude.

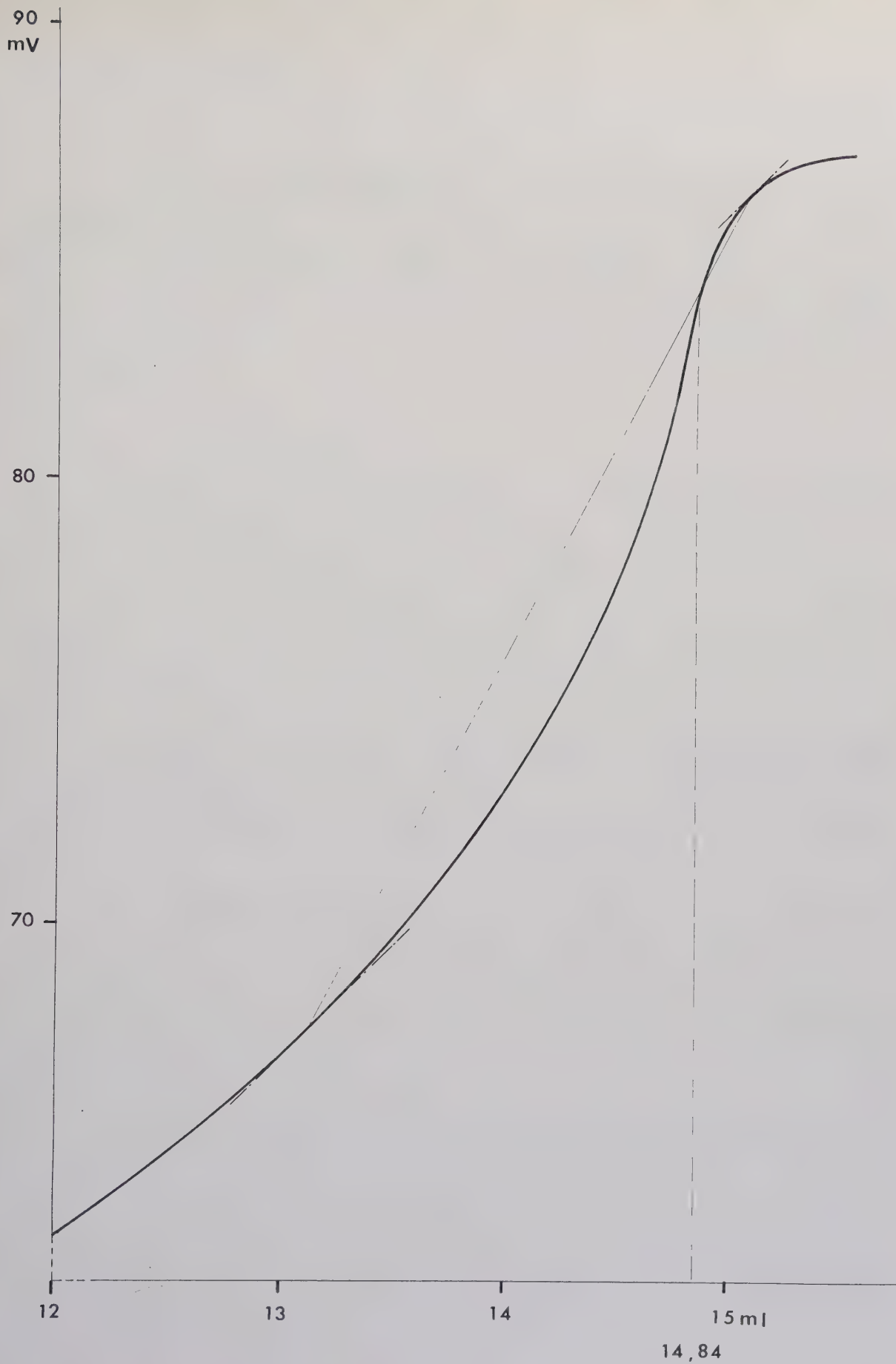


Fig. 9

Figure 9 : Courbe de dosage par retour d'une solution d'ions aluminium.

Dans le cas des ammoniacates synthétisés dans ce travail, le dosage potentiométrique par retour de l'aluminium ainsi mis au point donne des courbes analogues à celle représentée sur la figure 9 avec virage très net, à condition d'opérer sur des prélèvements de substance dont le poids est compris entre 100 et 130 mg et dont la dilution n'excède pas 400 à 500 ml. D'autre part le mercure utilisé pour l'électrode de mesure (électrode S.O.L.E.A. type Pt 5/Hg à cordon blindé) doit être bidistillé et la vitesse d'addition du réactif titrant (solution de zinc) doit être constante.

5/ Dosage du lithium

Seuls les ammoniacates de la série 2 (nomenclature page 42), à savoir $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot n\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ avec $n \geq 0$ contiennent du lithium. Ces composés présentent donc un caractère alcalin dû simultanément à l'ammoniac et au lithium entrant dans leur composition. Cependant, le pH de neutralisation de la lithine LiOH est très élevé (de l'ordre de 10) devant celui de l'ammoniaque (entre 5 et 6). Il est logique de penser que la neutralisation par HCl d'une solution contenant la lithine LiOH et l'ammoniaque NH_4OH , suivie par la méthode potentiométrique, doit permettre de distinguer deux vagues séparées relatives aux neutralisations successives de ces deux composés alcalins.

Deux conclusions ont été tirées des expériences d'analyses effectuées sur des solutions témoins contenant 75 ml NH_4OH 0,0859 N et 10 ml LiOH 0,0960 N (cf. page 43). La première, énoncée dans le paragraphe relatif à la détermination quantitative de l'ammoniac, indique que le lithium ne gêne pas le dosage acidimétrique par retour de ce composé en présence de Mischindikator 5.

La seconde conclusion se dégage de l'examen de la courbe de neutralisation de la solution témoin par une solution HCl 0,1020 N (fig. 6) et indique l'impossibilité de doser le lithium potentiométriquement en présence d'ammoniac. En effet, deux vagues de neutralisation ont bien été obtenues, mais la détermination de la quantité de lithium, à partir du volume HCl 0,1020 N (5,8 ml) correspondant au point d'inflexion de la vague de neutralisation de la lithine, est entachée d'une erreur de 47 %.

Il est donc nécessaire de mettre au point une méthode de dosage du lithium, autre que par alcalimétrie. Pour cela, il existe trois procédés principaux.

Le premier consiste à précipiter le lithium soit sous forme de sulfate insoluble dosé gravimétriquement, soit sous forme également insoluble d'acétate triple d'uranyle, de zinc et de lithium, dosé par oxydo-réduction (90). Cependant la méthode par précipitation doit être écartée lorsqu'il s'agit de doser de très faibles quantités de lithium, ce qui est le cas des ammoniacates préparés.

Le second procédé est un dosage colorimétrique du lithium, effectué à $486\text{ m}\mu$ en milieu acétonique afin de rendre la réaction plus sensible (91). Le réactif développant la coloration, est le sel de sodium de l'acide 2-(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphtylazo) benzène arsenique. Les résultats obtenus à l'aide du colorimètre Bausch et Lomb ne sont pas en accord avec les titres des solutions témoins et surtout ne sont pas reproductibles.

Il reste donc à examiner un procédé basé sur la photométrie de flamme (92). Cette méthode extrêmement précise permet de doser des composés ne contenant que quelques parties par million (p.p.m.) de lithium. L'appareil utilisé est le photomètre de flamme COLEMAN. La courbe d'étalonnage, dans un domaine de concentrations en lithium allant de 0 à 5 p.p.m., est une droite (fig. 10). Elle est établie à partir de solutions étalons par dilution convenable du réactif "Lithium Flame Standard" titrant 100 p.p.m., fourni par la Fischer Scientific Company.

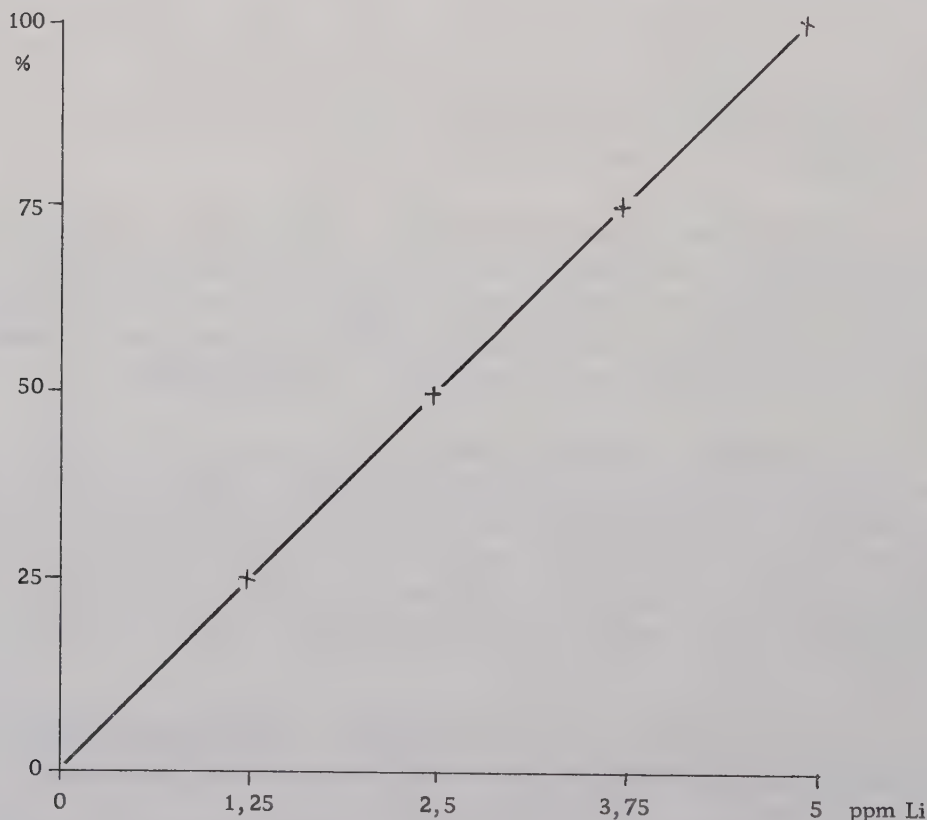


Figure 10 : Courbe d'étalonnage du photomètre de flamme avec des solutions standards de lithium.

Afin de sélectionner la dilution convenable de la prise d'essai d'ammoniacate pour obtenir une solution titrant de 3 à 4 p.p.m. en lithium, il est nécessaire de déterminer tout d'abord, sur un même prélèvement, les rapports H/Al , NH_3/Al et B/Al afin d'établir une formule approchée de ce composé. Le dosage de lithium sur un second prélèvement d'ammoniacate permet alors de fixer le rapport Li/Al .

Cependant certains auteurs rapportent que l'aluminium gêne le dosage du lithium par photométrie de flamme. Une solution témoin, contenant 10 ml de solution étalon à 5 p.p.m. de lithium et 10 ml d'une solution Al^{3+} 0,0995 M (chlorure d'aluminium), a donc été préparée. Dans cette solution, la teneur en aluminium est $13,8 \times 10^2$ fois supérieure à la teneur en lithium. Ceci correspond à des conditions analytiques beaucoup plus défavorables que dans le cas des ammoniacates de la série 2 où la teneur en lithium est supérieure à la teneur en aluminium.

Le dosage photométrique effectué sur cette solution témoin a indiqué comme teneur en lithium 2,5 p.p.m., qui est exactement la teneur en lithium de la solution, compte tenu de la dilution.

Dans les ammoniacates préparés, la méthode retenue de détermination analytique du lithium est donc la photométrie de flamme. Il apparaît de ce qui précède, que cette méthode est valable dans tous les cas, l'aluminium n'interférant pas dans ce dosage du lithium.

B - Exemples de modes d'hydrolyse

L'attaque des ammoniacates des borohydrures d'aluminium $Al(BH_4)_3 \cdot xNH_3$, de lithium $LiBH_4 \cdot xNH_3$ et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $LiAl(BH_4)_4 \cdot xNH_3$ par un excès HCl 0,1 N, permet d'obtenir généralement une hydrolyse rapide et totale de ces composés. Cette méthode est en défaut, semble-t-il, toutes les fois qu'il s'agit d'hydrolyser l'ammoniacate de l'un des borohydrures précédents en présence de groupes BH_3 excédentaires. Dans chaque cas, il est alors nécessaire d'effectuer des recherches systématiques afin de déterminer le mode d'hydrolyse optimum. Cette nécessité est illustrée par les tableaux des résultats analytiques rapportés pour chacun des ammoniacates préparés. Les recherches effectuées en vue de déterminer la pureté du borohydrure de lithium, produit commercial, montrent déjà la difficulté de mise au point de ces dosages. La teneur en bore, déterminée en utilisant divers modes d'hydrolyse, est indiquée dans le tableau V.

TABLEAU V

DOSAGES	MODE D'HYDROLYSE	% B	% H ₂
1*	60 ml H ₂ O et chauffage	46,37	16,2
2	HCl 0,1 N en excès	46,17	17,2
3	20 ml HCl 1 N (explosion lors de l'introduction du prélèvement de borohydrure de lithium)	41,47	-
4*	5 ml HCl 5 N, agitation 1 h 30 à froid	43,19	16,1
5*	5 ml HCl 5 N, agitation 3 h à froid	43,02	17,7
6*	5 ml HCl 5 N et chauffage	45,09	17,7
7*	5 ml HCl 5 N, agitation 1 h 30, puis 10 ml NaOH conc. et chauffage	48,50	17,5
8*	25 ml H ₂ O + 5 ml NaOH conc. + 5 ml H ₂ O ₂ conc. et chauffage	45,48	-
9*	5 ml NaOH conc. + 5 ml H ₂ O ₂ et chauffage	48,56	-

*Dans les dosages ainsi repérés, le prélèvement de borohydrure de lithium est protégé par 25 ml de toluène afin d'éviter une hydrolyse violente.

D'autre part, deux dosages du bore par distillation du méthylborate ont donné comme teneur en bore 42,48 % et 43,54 %.

La méthode d'analyse n° 9 est donc celle qui permet d'obtenir l'hydrolyse la plus complète. La teneur en lithium, déterminée par photométrie de flamme, est de 31,11 %. La teneur en hydrogène, établie dans les dosages n° 5 et 6, est égale à 17,7 %. Ces résultats permettent d'attribuer au borohydrure de lithium commercial une pureté légèrement supérieure à 97 % (trouvée : 97,5 %).

CHAPITRE IV

PREPARATION ET ANALYSE DU BOROHYDRURE D'ALUMINIUM, DU DIBORANE ET DES AMMONIACATES DU BOROHYDRURE D'ALUMINIUM, DU DIBORANE ET DU BOROHYDRURE DE LITHIUM

Lors de recherches préliminaires, une préparation originale du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ a été mise au point (93) ainsi que des méthodes d'obtention du diborane d'une part, des ammoniacates du diborane et des borohydrures d'aluminium et de lithium d'autre part.

Les propriétés de ces composés sont rapportées au chapitre VI.

I - NOUVELLE METHODE DE PREPARATION ET ANALYSE DU BOROHYDRURE D'ALUMINIUM ET DE SON AMMONIACATE

D'après les travaux antérieurs (chapitre I), il semble que les essais effectués jusqu'à présent pour conduire la réaction du chlorure d'aluminium sur le borohydrure de lithium au sein d'un solvant en vue de la préparation du borohydrure d'aluminium, aient échoué. Cependant, l'utilisation d'un solvant réactionnel présente d'incontestables avantages sur une réaction en phase solide, dangereuse et malaisée. Aussi avons-nous repris cette étude et sélectionné un solvant susceptible d'être utilisé pour la préparation du borohydrure d'aluminium.

A - Préparation et analyse du borohydrure d'aluminium

1/ Préparation du borohydrure d'aluminium

La réaction conduisant à l'obtention du borohydrure d'aluminium est représentée par l'équation [12] :

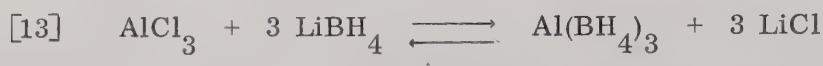


Choix du Solvant

Les caractéristiques de la réaction du chlorure d'aluminium sur le borohydrure de lithium mentionnées précédemment (cf. chapitre I) et les propriétés physiques du borohydrure d'aluminium (faible point d'ébullition, solubilité dans les solvants aromatiques, formation de complexes avec les solvants polaires), nous ont conduit à exiger d'un solvant possible les propriétés suivantes.

a) Il doit dissoudre l'un au moins des deux réactifs, AlCl_3 ou LiBH_4 .

b) Il ne doit pas être solvant du chlorure de lithium afin de déplacer vers la droite l'équilibre éventuel :



c) Il ne doit pas être polaire. En effet les hydrures et en particulier le borohydrure d'aluminium, donnent avec les solvants polaires des composés d'addition de grande stabilité, à partir desquels il est souvent impossible de régénérer l'hydrure sans le dégrader. C'est le cas par exemple du borohydrure d'aluminium solvaté par le diéthyl-éther ou la triméthylamine.

d) Il doit avoir une température d'ébullition nettement supérieure à celle du borohydrure d'aluminium ($44,5^\circ\text{C}$), ce dernier devant en effet être déplacé du milieu réactionnel par distillation au fur et à mesure de sa formation.

Pour tenir compte de ces impératifs, nous avons choisi le benzène ($\text{Eb}_{760 \text{ torrs}} = 80,1^\circ\text{C}$) comme solvant réactionnel dans la préparation du borohydrure d'aluminium. Le chlorure d'aluminium est légèrement soluble à la température d'ébullition alors que le chlorure de lithium est insoluble, tout comme le borohydrure de lithium.

Appareillage

L'appareillage utilisé est représenté sur la figure 11. Il comprend les dispositifs d'atmosphère confinée (A), de production, de réception et d'hydrolyse du borohydrure d'aluminium (B, C et D), d'obtention d'ammoniac sec pour la formation de l'ammoniacate de ce composé (E), et de mise en communication avec l'atmosphère extérieure (F).

Le montage (A) permettant de réaliser dans tout l'appareil une atmosphère confinée d'azote sec (azote à 99,998 % passant au préalable dans un piège à -195°C), se compose d'un flacon A1 à coll large de 500 ml contenant environ 200 ml de benzène et muni d'un bouchon percé de deux orifices, l'un pour la tulipe à chlorure de calcium A2 évitant toute introduction dans le circuit gazeux d'eau atmosphérique, l'autre pour la boule à brome A3 dont l'extrémité inférieure du tube plonge d'environ

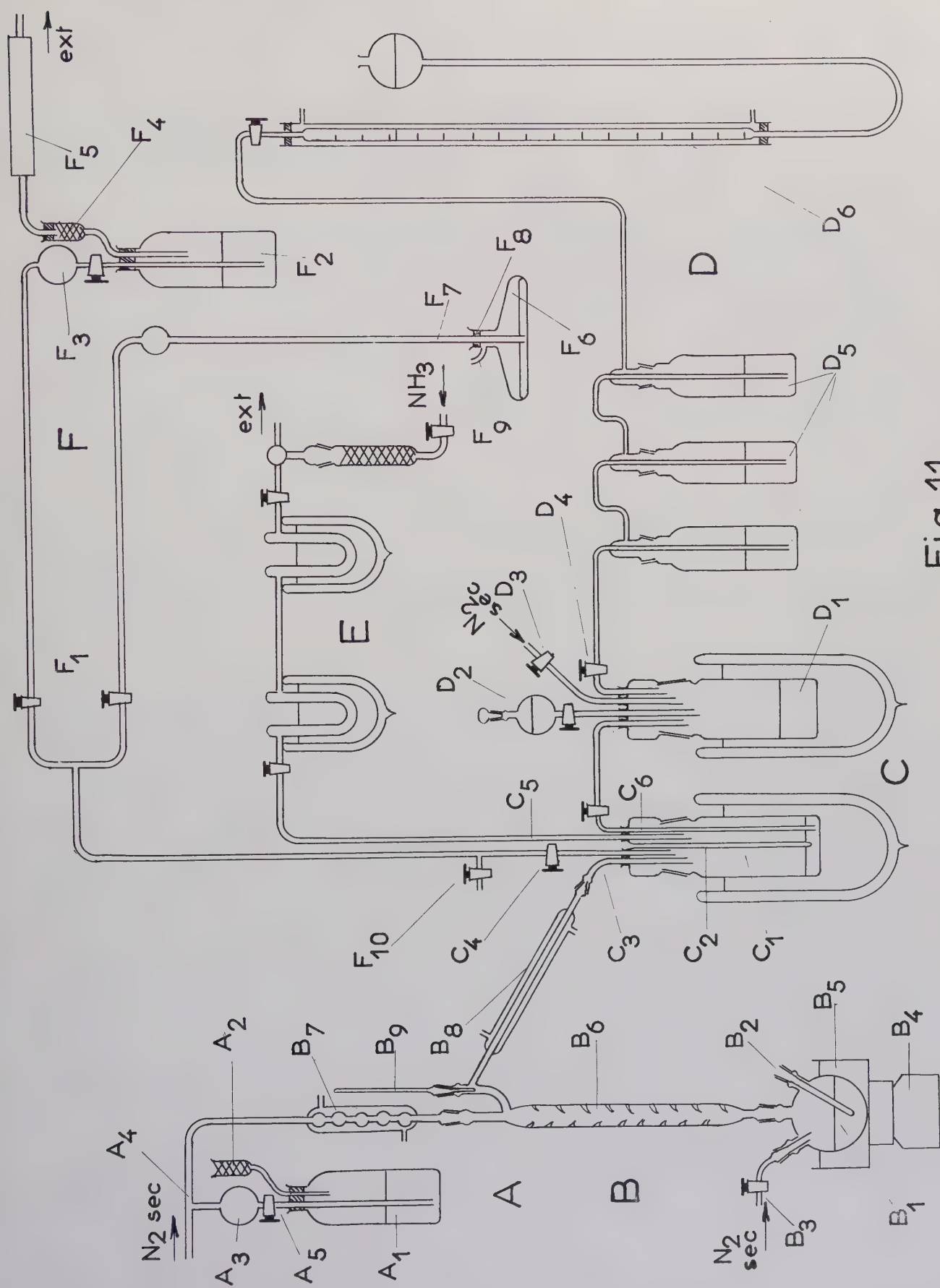


Fig 11

Figure 11 : Schéma de l'appareillage pour la préparation et l'hydrolyse du borohydrure d'aluminium.

2 cm dans le benzène. D'autre part, il est adapté à cette boule à brome un tube A4 en T dont les deux autres branches constituent l'une l'arrivée d'azote et l'autre la mise en communication avec l'appareil.

Le dispositif (B) est destiné à la préparation du borohydrure d'aluminium. Il est constitué d'un ballon fond plat B1 de 250 ml, à ouverture centrale et deux tubulures latérales, dans lequel est effectuée la réaction $\text{AlCl}_3 + \text{LiBH}_4$ en milieu benzénique. Les deux tubulures latérales servent l'une à l'introduction d'une gaine thermométrique B2, l'autre à une arrivée d'azote sec B3. L'agitation du milieu réactionnel est assurée magnétiquement grâce à l'agitateur chauffant B4 qui permet également le chauffage de la solution par l'intermédiaire d'un simmerstat et du bain d'huile B5, et en utilisant un barreau aimanté placé dans une gaine hermétique de verre. Lors des premiers essais, les barreaux enrobés de téflon ont été attaqués après dissolution de leur gaine.

Sur l'ouverture centrale du ballon B1, est adaptée une colonne Vigreux B6 elle-même munie de réfrigérants B7 et B8 disposés de façon telle qu'ils permettent la distillation du borohydrure d'aluminium ($E_b = 44,5^\circ\text{C}$) au fur et à mesure de sa formation tout en assurant le reflux total du benzène. Le thermomètre B9 permet de contrôler le caractère sélectif de cette distillation.

Le borohydrure d'aluminium est recueilli à basse température dans le vase cylindrique C1 dont le chapeau rôdé comporte une gaine centrale C2 permettant l'introduction d'un thermocouple sans risque de pollution, et 4 tubulures. Par deux d'entre elles, plongent jusqu'à mi-hauteur dans le vase récepteur des tubes, l'un coudé C3 relié à la sortie de la colonne Vigreux et par lequel arrive $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liquéfié grâce à l'action du réfrigérant B8, l'autre droit C4 de mise en communication avec l'atmosphère extérieure. La troisième tubulure permet grâce au tube non plongeant C5 l'admission d'ammoniac sec lors de la formation de l'ammoniacate. Enfin, sur la quatrième ouverture rôdée, est adapté le dispositif C6 de prélèvement en phase liquide du borohydrure d'aluminium en vue de la détermination de sa composition par analyse chimique. Ce dispositif est constitué par un tube ayant la forme d'un U dont l'une des branches de très faible diamètre pénètre dans le vase récepteur jusqu'à quelques millimètres du fond. La branche horizontale du tube, également capillaire, est munie d'un robinet alors que la troisième de diamètre nettement supérieur est reliée au vase d'hydrolyse. Pour effectuer les prélèvements, une pression d'azote est exercée dans C1 sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liquide qui est alors chassé dans le tube capillaire et vient s'écouler dans D1 qui, initialement isolé, a été refroidi pour être en dépression. La dérivation F10 sur le tube C4 à la sortie du vase récepteur C1 permet d'effectuer les prélèvements nécessaires à l'analyse par spectrophotométrie d'absorption I.R. de la phase gazeuse au-dessus du borohydrure d'aluminium.

Le vase d'hydrolyse D1 est muni comme C1, d'un chapeau avec 4 tubulures dont l'une sert, comme il est indiqué plus haut, à l'introduction du prélèvement de borohydrure d'aluminium liquide. Les trois autres sont utilisées respectivement pour adapter une boule à brome D2 permettant l'addition goutte à goutte du réactif hydrolysant, une arrivée d'azote D3 pour purge de l'appareil, et un tube de sortie D4 relié à la burette à gaz D6 par l'intermédiaire de barboteurs à acétone D5 destinés à fixer le diborane éventuellement formé au cours de l'hydrolyse et entraîné par l'hydrogène.

Le dispositif (E) d'obtention d'ammoniac gazeux exempt de vapeur d'eau a été décrit antérieurement (cf. chapitre II).

Enfin la mise en communication avec l'atmosphère extérieure peut se faire de deux façons différentes, selon la nature de la manipulation. A la sortie du vase récepteur C1, les gaz peuvent être dirigés grâce au tube F1, en T, soit vers le flacon compte-bulles à benzène, soit vers la soupape de sécurité à mercure.

Le premier de ces deux dispositifs, utilisé le plus souvent, consiste en un flacon F2 partiellement rempli de benzène dans lequel plonge le tube d'arrivée F3. Ce dernier est muni d'une boule à sécurité afin d'éviter une aspiration de benzène dans l'appareillage dans le cas d'une dépression accidentelle. La sortie du flacon F2 comporte une tulipe F4 à chlorure de calcium et un long tube d'acier F5 d'environ 20 mm de diamètre dont le garnissage est effectué de façon analogue à celui des colonnes de distillation et destiné à jouer le rôle de coupe-flamme dans l'éventualité d'un dégagement de diborane. L'extrême toxicité des composés manipulés exige d'autre part le rejet des gaz à l'extérieur du laboratoire, à l'air libre.

Le second dispositif, utilisé pour le dégagement de l'excès de gaz ammoniac non condensé lors de la préparation de l'ammoniacate, comprend un récipient F6 de très grande section à la base et contenant du mercure sur une hauteur voisine de 20 mm. Dans le mercure, plonge de quelques millimètres le tube F7 d'arrivée des gaz. Ce tube a une hauteur voisine de 600 mm et est muni d'une boule de sécurité. Le col du récipient à mercure possède un joint Torion F8 en téflon assurant l'étanchéité à ce niveau. La sortie à l'atmosphère extérieure s'effectue par la tubulure latérale F9. Le but de cette soupape de sécurité à mercure est d'éviter toute entrée d'air et par là même, éliminer une cause d'explosion dans l'appareillage du fait de dépressions momentanées inévitables lors de la condensation d'ammoniac.

Tous les éléments que nous venons de décrire, sont assemblés au moyen de rodages lubrifiés à la graisse Apièzon H qui s'est révélée la plus résistante à l'action chimique des composés manipulés. Une exception doit être faite en ce qui concerne le borohydrure d'aluminium liquide qui attaque cette graisse très rapidement. Il a fallu en conséquence supprimer le robinet initialement prévu sur le

tube collecteur C3 permettant d'isoler la colonne de distillation B6 du vase récepteur C1 (l'usage du téflon dans ce but ne s'est pas révélé plus satisfaisant). Cependant, il a été possible de conserver le robinet monté sur le dispositif C6 de prélèvement en phase liquide du borohydrure d'aluminium car ce composé, chassé très rapidement à travers le tube capillaire dans le vase d'hydrolyse D1 grâce à la surpression exercée dans C1, n'est au contact de la graisse que durant un temps très bref.

Mode opératoire

L'appareillage, préalablement étuvé, est purgé de l'air qu'il contient et de l'eau adsorbée sur les parois par passage d'un faible courant d'azote sec pendant une nuit. Les tubulures d'introduction et de sortie de gaz ainsi que les robinets disposés dans les diverses parties de l'appareil, rendent possible cette opération qui doit être effectuée très soigneusement en raison de la décomposition explosive par l'eau des composés manipulés. Le ballon réactionnel est chargé à l'intérieur de la boîte à gants et mis en place sous un fort courant d'azote. Il contient 40 mmoles AlCl_3 , 120 mmoles LiBH_4 et 50 ml C_6H_6 , en accord avec la stoechiométrie de l'équation [12].

La réaction du chlorure d'aluminium sur le borohydrure de lithium est effectuée sous agitation à 80°C , avec reflux total du benzène qui joue le rôle de solvant réactionnel. Le borohydrure d'aluminium distillé au fur et à mesure de sa formation, est recueilli à -78°C , soit pur, soit dans un solvant tel que le toluène ou dans l'ammoniac liquide. Le rendement de l'opération est déterminé par mesure du volume de borohydrure d'aluminium liquide obtenu. La température à laquelle est effectuée cette mesure, est choisie suffisamment basse pour que la tension de vapeur du borohydrure d'aluminium soit faible. La connaissance de la densité du liquide à cette température (58) permet de calculer le rendement, qui est voisin de 95 %.

Réactions secondaires

L'analyse par spectrophotométrie d'absorption I.R. de l'atmosphère confinée au-dessus du borohydrure d'aluminium fraîchement préparé et piégé à -78°C , met en évidence la présence, en faible quantité, de diborane B_2H_6 . Une nouvelle analyse effectuée quelques heures après une purge soigneuse de l'appareillage par un courant d'azote sec, en maintenant toujours le borohydrure d'aluminium à -78°C , est négative. Le diborane identifié initialement résulte donc d'une réaction secondaire dans la préparation du borohydrure d'aluminium et non d'une dégradation de ce dernier.

Il est probable que le chlorure d'aluminium, qu'il est difficile d'obtenir rigoureusement pur, introduise dans le milieu réactionnel des traces d'acide chlorhydrique qui réagit avec le borohydrure de lithium pour donner du diborane.



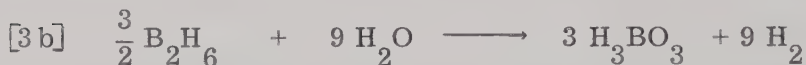
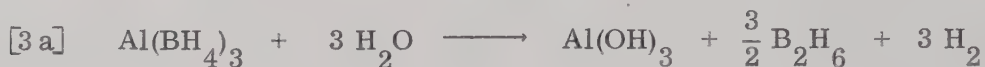
Il est également possible qu'une dégradation thermique du borohydrure de lithium intervienne au sein du benzène en présence du chlorure d'aluminium et qu'elle conduise à la formation de diborane.

2/ Analyse du borohydrure d'aluminium

La réaction d'hydrolyse du borohydrure d'aluminium est représentée globalement par l'équation [3] :



Cette hydrolyse se fait en deux étapes (94) représentées par les réactions [3 a] et [3 b], dont la somme conduit à l'équation [3] :



La réaction [3 a] étant rapide, la réaction [3 b], lente, joue le rôle déterminant dans l'hydrolyse du borohydrure d'aluminium.

Le volume d'hydrogène dégagé lors de cette réaction est mesuré, et le bore et l'aluminium sont dosés selon les méthodes analytiques précisées dans le chapitre III. Ces déterminations permettent d'établir, sur un même prélèvement de borohydrure, les rapports H/Al et B/Al.

Cependant, l'analyse du borohydrure d'aluminium a nécessité la mise au point d'une technique appropriée de prélèvement et d'hydrolyse de ce composé.

Hydrolyse

Le dispositif de prélèvement en atmosphère inerte du borohydrure d'aluminium liquide est représenté sur la figure 11. Entre le vase d'hydrolyse et la burette à gaz, sont placés des barboteurs à acétone destinés à retenir éventuellement le diborane produit par la réaction [3 a] et non hydrolysé. La teneur en bore du contenu des barboteurs est déterminée par dosage de l'acide borique obtenu par hydrolyse du composé $[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_2\text{BH}$ résultant de l'action du diborane sur l'acétone. Cette teneur en bore est ajoutée à celle trouvée par dosage de l'acide borique formé par la réaction [3 b], ce qui conduit à la connaissance de la teneur totale en bore du prélèvement de borohydrure d'aluminium.

Lors des premières hydrolyses, trop violentes, de ce composé, nous avons constaté en accord avec les observations de RULON et MASON (24), la

formation d'un précipité brun. Le dosage précis du bore et de l'aluminium s'est révélé impossible dans cet hydrolysate. D'autre part, dans l'une de ces opérations, du diborane s'est spontanément enflammé à l'air à la sortie du vase d'hydrolyse au niveau d'un raccord non étanche. Ceci confirme le schéma de l'hydrolyse représenté par les équations [3 a] et [3 b].

Un processus d'hydrolyse ménagée du borohydrure d'aluminium a alors été mis au point, d'une part pour écarter tout risque d'explosion de ce composé au contact de l'eau, d'autre part pour obtenir une réaction complète et éviter la formation de produits indésirables lors des déterminations analytiques. Pour cela, le prélèvement en phase liquide du borohydrure d'aluminium est recueilli par dissolution dans 40 ml de toluène refroidi à -78°C . L'hydrolyse est effectuée à cette température sous agitation, par addition goutte à goutte d'un mélange eau-tétrahydrofurane (3 ml H_2O - 15 ml THF). Cette hydrolyse ménagée conduit à la formation d'un précipité blanc parfaitement soluble lors d'un traitement ultérieur à pH 2,5 en vue de l'analyse.

Analyse chimique

L'hydrolysate de la solution toluénique présente deux couches, l'une aqueuse dans laquelle est rassemblé le précipité blanc, l'autre organique. Sur cette dernière, la recherche du bore et de l'aluminium est négative. La phase aqueuse est traitée à pH 2,5, ce qui a pour conséquence la solubilisation totale du précipité.

Les rapports H/Al et B/Al sont alors déterminés (cf. chapitre III). Le tableau VI ci-après donne les valeurs de ces rapports pour quelques prélèvements de borohydrure d'aluminium.

TABLEAU VI

Prélèvements	H/Al	B/Al
1	11,92	3,03
2	12,17	3,00
3	12,05	2,99

Ces valeurs conduisent bien à attribuer au borohydrure d'aluminium synthétisé la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

3/ Evolution de la composition du borohydrure d'aluminium

Les déterminations analytiques effectuées sur des prélèvements de borohydrure d'aluminium maintenu quelques heures à température ambiante en vase non clos, sous atmosphère d'azote sec, mettent en évidence une dégradation de ce composé s'accompagnant d'une perte de bore et d'hydrogène. Ainsi le rapport B/Al d'un échantillon de borohydrure d'aluminium maintenu 4 heures dans les conditions précédentes, diminue jusqu'à 2,74.

Cependant, aucune dégradation n'a lieu lorsque le borohydrure d'aluminium est maintenu à -78°C sous atmosphère inerte.

B - Préparation et analyse de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium

D'après les travaux antérieurs rapportés au chapitre I, il apparaît que la teneur en ammoniac de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium, est variable. Nous attribuerons à ce composé la formule générale $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$.

1/ Préparation de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium

Lors des premières opérations, le borohydrure d'aluminium préparé par action du chlorure d'aluminium sur le borohydrure de lithium en solution benzénique, n'était pas séparé du milieu réactionnel et se retrouvait en fin de réaction, dissous dans le benzène. Cette solution benzénique du borohydrure d'aluminium, filtrée en boîte à gants pour séparer le précipité de chlorure de lithium formé et distillée en atmosphère confinée d'azote pour éliminer le chlorure d'aluminium n'ayant pas réagi et légèrement soluble dans le benzène, était soumise à l'action du gaz ammoniac.

Il a été alors observé que la précipitation de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium est d'autant plus abondante que la température durant l'action du gaz ammoniac est plus basse. Le point de congélation du benzène, voisin de 5°C , ne permet pas un refroidissement suffisant. Mais déjà le fait de liquéfier l'ammoniac à -78°C au-dessus d'un mélange solidifié de benzène et de borohydrure d'aluminium, augmente de 50 % le rendement de la précipitation par rapport à celle réalisée par action du gaz ammoniac à 10°C .

L'opération [Al.1] a été conduite en recueillant le borohydrure d'aluminium distillé au fur et à mesure de sa formation dans 100 ml de toluène ($F = -98^{\circ}\text{C}$) refroidi à -78°C . La réaction terminée, l'appareil est soigneusement purgé par un courant d'azote de toute trace de diborane, et l'ammoniac est condensé dans la solution toluénique du borohydrure d'aluminium maintenue durant toute l'opération à -78°C . Cette solution est alors progressivement réchauffée ce qui provoque une précipitation abondante d'ammoniacate.

Cependant le précipité ainsi obtenu reste imbibé de toluène et toute tentative pour distiller ce solvant par l'action du vide ou de la chaleur, entraîne en même temps une forte perte d'ammoniac. Ce phénomène a été confirmé par les résultats pondéraux des dosages d'aluminium, bore et ammoniac et par le fait que le poids du précipité recueilli (ammoniacate + toluène) atteint 9,8 g, alors qu'en supposant égal à 100 % le rendement de préparation du borohydrure d'aluminium et en remarquant que le rapport NH_3/Al le plus élevé de ce composé ammoniacaté est inférieur à 4 (cf. tableau VII page 62), la quantité d'ammoniacate obtenu ne peut excéder 5,6 g.

Dans l'opération [Al.2], afin d'éviter la présence de solvant dans l'ammoniacate et pour obtenir par conséquent ce dernier à l'état pur, le borohydrure d'aluminium est distillé directement dans l'ammoniac liquide condensé au préalable dans le vase collecteur et maintenu à -75°C . Le solide obtenu par réchauffement lent du vase collecteur et recueilli à 0°C , est une poudre blanche très fine, non hygroscopique, à forte odeur d'ammoniac et pouvant être manipulé à l'air sans risque d'explosion.

2/ Analyse de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium

L'hydrolyse par HCl 0,1 N à froid et en maintenant une agitation pendant deux heures, de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium donne des résultats satisfaisants. L'analyse quantitative de ce composé consiste à déterminer à la fois, sur chaque prélèvement de ce composé, les rapports H/Al , B/Al et NH_3/Al . Il a ainsi été possible d'attribuer à cet ammoniacate, qui évolue dans le temps avec perte d'ammoniac, une composition définie au moment du prélèvement qui est effectué soit immédiatement après la préparation, soit quelques heures à quelques jours après. Les résultats de quelques déterminations dans le cas des opérations [Al.1] et [Al.2], sont présentés dans le tableau VII de la page suivante.

L'opération [Al.1] a été conduite en présence de toluène. La somme des pourcentages d'aluminium, bore, ammoniac et hydrogène pour les deux prélèvements effectués est nettement inférieure à 100. Ceci met en évidence la présence de toluène dans l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium ainsi obtenu.

Dans l'opération [Al.2] au contraire, l'ammoniacate est précipité à l'état pur ($\Sigma \% \approx 100$). Fraîchement préparé, ce composé répond à la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,7 \text{NH}_3$. A température ambiante, une pression d'ammoniac s'établit au-dessus de ce composé conservé en flacon bouché. Ce phénomène, ainsi que les valeurs non stoechiométriques du rapport NH_3/Al , suggèrent la présence de molécules d'ammoniac clathratées dans le réseau solide de l'ammoniacate qui se stabilise finalement, dans les conditions de stockage précisées ci-dessus à une composition voisine de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 5,7 \text{NH}_3$.

TABLEAU VII

Préparation	Prélèvements	H/Al	B/Al	NH ₃ /Al	Σ %
[Al.1]	1	-	2,99	3,84	70,4*
	2	-	3,10	3,06	56,4*
[Al.2]	1	12,05	3,03	6,68	101,5
	2	12,11	3,03	6,59	99,5
	3	12,29	3,06	6,48	98,9
	4	11,95	3,01	6,34	99,8
	5	11,90	3,13	5,97	98,7
	6	12,17	3,00	5,68	98,4

* Dans le cas de ces dosages, la somme des pourcentages pondéraux de tous les constituants est établie en utilisant d'une part les résultats des déterminations expérimentales des teneurs en Al, B et NH₃, d'autre part le pourcentage d'hydrogène calculé à partir de la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$ établie en accord avec les rapports B/Al et NH₃/Al trouvés.

L'étude par analyse thermogravimétrique de l'évolution de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium en atmosphère inerte (N₂ sec), sous vide ou dans un faible courant d'oxygène, est rapportée au chapitre VI. Cependant, les déterminations effectuées sur des prélèvements successifs montrent que la perte d'ammoniac est très faible lorsque l'ammoniacate fraîchement préparé est conservé à -18°C en flacon bouché.

II - PREPARATION ET ANALYSE DES AMMONIACATES DU DIBORANE ET DU BOROHYDRURE DE LITHIUM

Comme l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium, les ammoniacates du diborane et du borohydrure de lithium sont obtenus par action sur ces composés de l'ammoniac à basse température. Alors que le borohydrure de lithium est un produit disponible dans le commerce, il est nécessaire de préparer le diborane au moment de l'emploi. La méthode utilisée dans ce but est décrite ci-après.

A - Préparation et analyse de l'ammoniacate du diborane

1/ Préparation du diborane

Le diborane est préparé par action du monoéthérate de trifluorure de bore $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ sur le borohydrure de lithium LiBH_4 en solution dans l'éther, selon l'équation [5] :



Le schéma de l'appareillage est représenté sur la figure 12, à l'exception du dispositif (A) d'atmosphère confinée d'azote sec montré sur la figure 11. Le vase réactionnel est un ballon G1 à fond plat de 250 ml, muni de deux tubulures latérales et dont l'ouverture centrale G2 est reliée à l'arrivée d'azote. Sur l'une des tubulures G3, est adaptée une boule à brome G4 servant à l'addition goutte à goutte de trifluorure de bore. Afin de permettre un écoulement régulier de ce liquide, une pression d'azote égale à celle régnant dans le reste de l'appareil est maintenue au-dessus de sa surface grâce à la canalisation G5.

Le tube G7 raccordé à la seconde tubulure G6 du ballon réactionnel, a la forme d'un serpent muni d'une enveloppe Dewar. Grâce à ce dispositif réfrigérant maintenu à -78°C , les vapeurs d'éther entraînées avec le diborane sont condensées et renvoyées dans le ballon G1. Les dernières traces d'éther sont piégées dans un tube G8 en U également à -78°C et le diborane est condensé à -195°C dans le vase G10. Une dérivation G9 permet d'effectuer des prélèvements de la phase gazeuse pour analyse par spectrophotométrie d'absorption I.R.

Le corps du récipient G10 est étiré et calibré pour faciliter la détermination du rendement de la réaction [5] par mesure du volume de diborane liquide recueilli. Le chapeau est muni d'une gaine centrale G11 pour l'introduction du thermocouple et de 4 tubulures, G12 et G14 pour l'arrivée du diborane et de l'azote, G13 de mise en communication avec l'extérieur par l'intermédiaire du flacon compte-bulles à benzène (cf. fig. 11), et G15 relié à la tubulure G18 d'un second vase G16. Ce dernier possède également une gaine de thermocouple, une arrivée d'azote G19, une sortie à l'atmosphère G20 soit par le flacon compte-bulles à benzène, soit par la soupape de sécurité à mercure (fig. 11) et une arrivée G21 d'ammoniac préalablement desséché. Après la mesure du volume à l'état liquide du diborane, ce composé est distillé de G10 dans G16 en vue de la formation ultérieure de l'ammoniacate de ce composé.

La réaction de l'éthérate du trifluorure de bore sur le borohydrure de lithium est conduite à température ordinaire, sous légère circulation d'azote sec afin de déplacer l'équilibre de solubilisation du diborane dans l'éther. Le ballon réactionnel préalablement chargé en boîte à gants et mis en place sous un fort

courant d'azote, contient le borohydrure de lithium en solution dans l'éther. L'éthérate du trifluorure de bore, additionné de son volume d'éther éthylique anhydre afin de contrôler plus aisément la réaction [5] par addition goutte à goutte de ce réactif moins concentré, est placé dans l'ampoule à brome sous une hotte très efficace en raison de la très grande agressivité de ce composé vis-à-vis de l'organisme. L'agitation du milieu réactionnel assuré magnétiquement grâce à l'agitateur G22 et à un barreau aimanté placé dans une gaine étanche de verre, est maintenue durant toute la durée de l'opération.

Les quantités de réactifs sont les suivantes :

- dans l'ampoule à brome : 30 ml $\text{BF}_3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ dans 30 ml d'éther éthylique anhydre.
- dans le ballon réactionnel : 5,5 g LiBH_4 dans 50 ml d'éther éthylique anhydre.

Lors du chargement du ballon, il se produit une prise en masse de la solution du borohydrure de lithium dans l'éther. Ce phénomène certainement dû à la formation d'un éthérate de ce composé, cesse dès le début de l'addition du trifluorure de bore et l'agitation du milieu réactionnel devient alors possible.

La mesure du volume de diborane liquide obtenu dans le vase calibré G10 à une température légèrement supérieure au point de fusion permet, connaissant la densité du diborane liquide à cette température (58), de calculer le rendement de la préparation. Ce rendement est de 82 %. La pureté du diborane ainsi obtenu a été contrôlée par spectrophotométrie d'absorption I.R. L'analyse de prélèvements de la phase gazeuse avant condensation à -195°C , permet en effet de conclure à l'absence d'éther et, semble-t-il, de dérivés fluorés du diborane, tel que BHF_2 .

2/ Préparation de l'ammoniacate du diborane

La réaction de préparation du diborane terminée, ce dernier est distillé dans le vase G16 et maintenu à -195°C . L'appareil est ensuite soigneusement purgé par un courant d'azote sec. Le vase récepteur est alors mis en communication avec l'atmosphère non plus par l'intermédiaire du flacon compte-bulles à benzène, mais par la soupape à sécurité de mercure, et l'ammoniac, préalablement séché, est condensé sur le diborane à -195°C . L'ensemble est ensuite réchauffé par abaissement progressif du dewar à azote liquide. Lorsque la température est voisine de -78°C , le mélange NH_3 liquide- B_2H_6 est placé dans un bain carboglacé-trichloréthylène et agité magnétiquement jusqu'à réchauffement à 0°C . L'ammoniacate du diborane est alors recueilli et conservé à -18°C en flacon bouché.

Il présente l'aspect d'un liquide visqueux blanchâtre et donne lieu à la formation de mousses au cours des transvasements qui peuvent être effectués à l'air

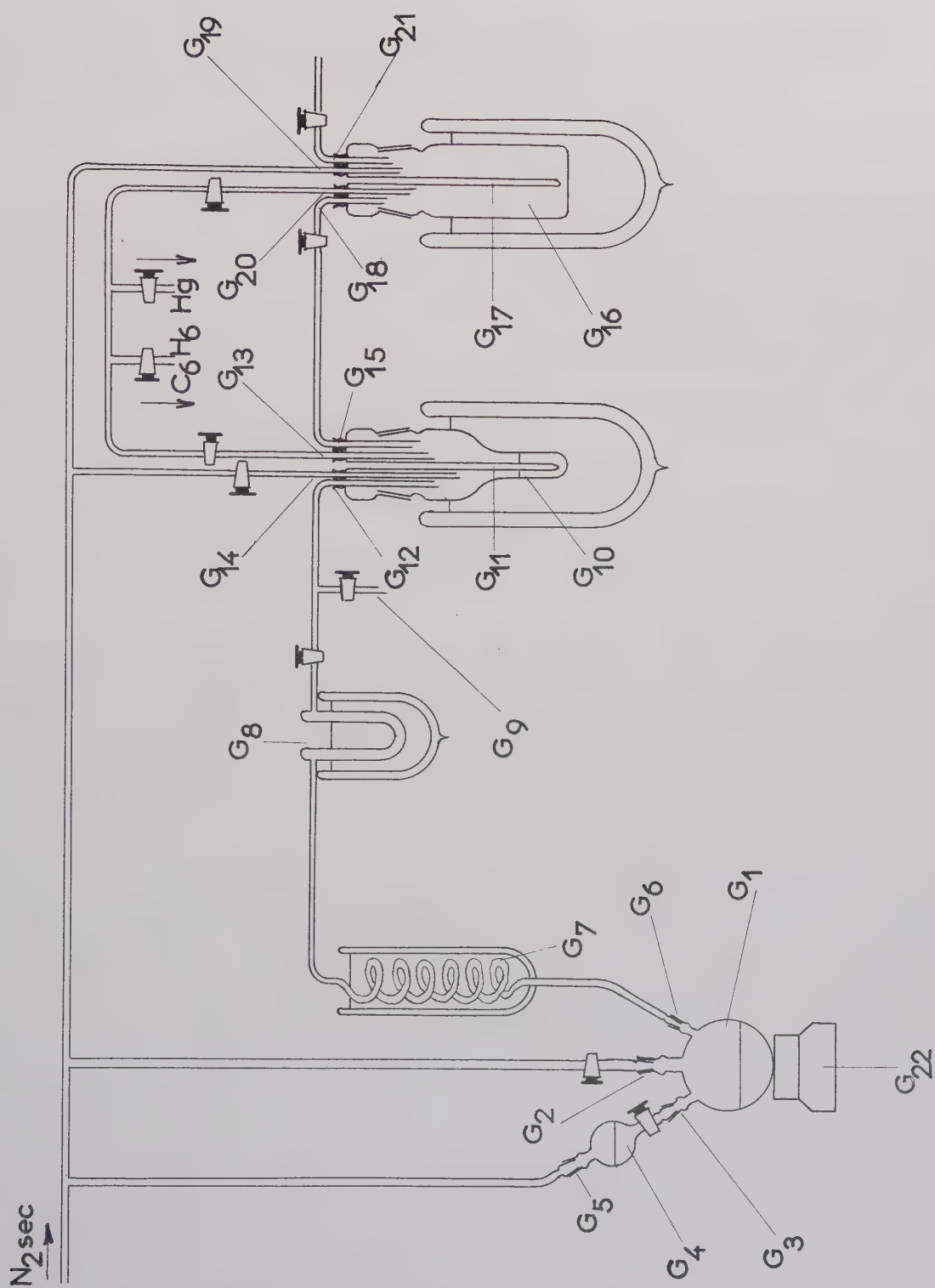


Figure 12 : Schéma de l'appareillage pour la préparation du diborane.

sans précaution particulière. En flacon bouché à -18°C , il évolue rapidement vers un solide pâteux. Exposé à la vapeur d'eau atmosphérique, il ne devient déliquescent qu'au terme de quelques minutes.

3/ Analyse de l'ammoniacate du diborane

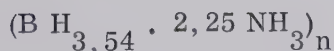
L'hydrolyse par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N de l'ammoniacate du diborane, ne conduit qu'à une solubilisation partielle de ce composé, ainsi que le montrent le trouble blanc persistant après chauffage de l'hydrolysate et la somme des pourcentages en hydrogène, ammoniac et bore nettement inférieure à 100 (cf. dosage n° 1, tableau VIII). L'attaque par HCl 5 N de l'ammoniacate du diborane donne par contre des résultats satisfaisants. Le prélèvement à analyser est placé dans 20 ml d'eau distillée et l'acide chlorhydrique est ajouté goutte à goutte. Le contenu du vase d'hydrolyse agité magnétiquement, est chauffé vers 50°C durant deux heures puis refroidi à température ambiante. Le volume d'hydrogène dégagé est mesuré après maintien de l'agitation pendant quelques heures. L'ammoniac est ensuite déplacé de l'hydrolysate par chauffage en milieu sulfurique. La teneur en bore est déterminée par dosage de l'acide borique selon la méthode décrite antérieurement (cf. chapitre III).

Les résultats des déterminations analytiques ainsi effectuées sont consignés dans le tableau VIII ci-après. Le dosage de l'acide borique sur le prélèvement n° 5 a conduit à une teneur en bore erronée (66,9 %). Un trop grand excès de soude introduit lors du déplacement de l'ammoniac est sans doute à l'origine de ce phénomène, provoquant un effet tampon très accusé des ions Na^+ excédentaires.

TABLEAU VIII

Prélèvements	% H_2	% NH_3	% B	H/B	NH_3/B	Σ %	Volume d'hydrogène actif en cm^3/g
1	6,2	38,6	19,2	3,53	1,29	64,0	1 390
2	6,7	72,6	20,6	3,54	2,25	99,9	1 503
3	6,0	70,1	20,2	3,23	2,21	96,3	1 350
4	6,6	71,9	20,6	3,48	2,22	99,1	1 483
5	6,3	67,5	-	-	-	-	1 404

L'examen de ce tableau permet d'attribuer à l'ammoniacate du diborane, la formule brute :



(Volume d'hydrogène actif : $1\,508\text{ cm}^3/\text{g}$).

B - Préparation et analyse de l'ammoniacate du borohydrure de lithium

Nous attribuerons au composé résultant de l'action de l'ammoniac sur le borohydrure de lithium la formule générale $\text{LiBH}_4 \cdot x\text{NH}_3$.

1/ Préparation de l'ammoniacate du borohydrure de lithium

L'appareillage est semblable au montage (C) de la figure 11. Il comprend un vase réactionnel muni d'une arrivée d'azote reliée au dispositif (A) d'atmosphère confinée, une mise en communication avec l'extérieur par l'intermédiaire soit du compte-bulles à benzène, soit de la soupape de sécurité à mercure (F) et une arrivée d'ammoniac préalablement desséché (E).

Sur le borohydrure de lithium, produit commercial, chargé préalablement dans le vase réactionnel à l'intérieur de la boîte à gants, l'ammoniac est condensé à -195°C . Réchauffé progressivement jusqu'à -78°C , le mélange ammoniac-borohydrure de lithium est agité magnétiquement plusieurs heures à cette température avant d'être ramené à 0°C . L'ammoniacate du borohydrure de lithium est un solide blanc, à forte odeur d'ammoniac, qui peut être manipulé à l'air sans risque d'explosion. Il est fortement déliquescent et les prélèvements de ce composé doivent être effectués très rapidement pour éviter l'action de la vapeur d'eau atmosphérique. Fraîchement préparé, il est placé en flacon bouché et conservé à -18°C .

2/ Analyse de l'ammoniacate du borohydrure de lithium

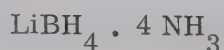
Lors de chaque dosage, deux prélèvements distincts sont effectués simultanément. Sur le premier sont déterminées les teneurs en hydrogène, ammoniac et bore. L'hydrolyse de l'ammoniacate est effectuée par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N et chauffage de l'hydrolysât. Le second prélèvement sert à la détermination de la teneur en lithium de la substance.

Les résultats d'analyses sont rapportés dans le tableau IX ci-après :

TABLEAU IX

Prélèvements	H/B	NH_3/B	B/Li	Volume d'hydrogène actif en cm^3/g	$\Sigma \%$
1	3,94	4,06	0,95	1 030	103,2
2	3,91	4,10	0,97	1 027	102,8

L'examen de ce tableau, compte tenu de la pureté du borohydrure de lithium commercial utilisé, permet d'attribuer à l'ammoniacate obtenu la formule :



CHAPITRE V

SURBOROHYDROGENATION DES BOROHYDRURES D'ALUMINIUM ET DE LITHIUM ET DU BOROHYDRURE MIXTE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

Les recherches dont les résultats font l'objet de ce chapitre, ont porté sur la surborohydrogénation des borohydrures d'aluminium et de lithium, et sur la stabilisation de ces borohydrures, éventuellement surborohydrogénés, par formation des ammoniacates correspondants.

Les composés étudiés au cours de ce travail sont, d'une part le borohydrure d'aluminium surborohydrogéné par le borohydrure de lithium, ce qui conduit à l'obtention du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, d'autre part les borohydrures d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, de lithium LiBH_4 et le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium précédemment cité, surborohydrogénés par fixation physique ou chimique de groupements BH_3 . Ces deux types de composés diffèrent tant par leur principe de préparation que par les problèmes rencontrés lors de leur étude et doivent en conséquence être traités séparément. Leurs propriétés sont rapportées au chapitre VI.

I - PREPARATION ET ANALYSE DE L'AMMONIACATE DU BOROHYDRURE MIXTE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

La préparation de l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, de formule générale $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{NH}_3$, est effectuée en deux temps. Dans un premier stade, le borohydrure d'aluminium réagit sur le borohydrure de lithium pour donner naissance au composé d'addition $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$. Le second stade consiste alors à condenser sur le borohydrure mixte ainsi obtenu, de l'ammoniac pour former le composé $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{NH}_3$.

A - Préparation du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium

L'appareillage utilisé est celui servant à l'obtention du borohydrure d'aluminium (fig. 11).

Le composé $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ est obtenu de la façon suivante. Le borohydrure d'aluminium préparé selon la méthode antérieurement décrite (cf. chapitre IV) et distillé au fur et à mesure de sa formation, est condensé sur du borohydrure de lithium maintenu dans le vase récepteur à -78°C . La distillation du borohydrure d'aluminium terminée, le mélange des deux borohydrures $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et LiBH_4 solides à -78°C est réchauffé jusqu'à la température ambiante. Le borohydrure d'aluminium devient alors liquide ($F = 64,5^\circ\text{C}$) et réagit sur le borohydrure de lithium, pour donner le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium qui est un solide blanc.

Les quantités de réactifs AlCl_3 et LiBH_4 placées dans le ballon réactionnel pour la préparation du borohydrure d'aluminium, sont respectivement 5,5 g (40 mmoles) et 2,7 g (120 mmoles) dans 50 ml de benzène. Le vase récepteur, préalablement chargé à l'intérieur de la boîte à gants, contient une quantité de borohydrure de lithium voisine de 1 g, ce qui correspond approximativement à la stoechiométrie de la réaction d'addition des deux borohydrures.

Les premières observations faites lors de la préparation du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, tendent à démontrer l'existence d'un composé d'addition entre $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liquide et LiBH_4 solide. Lors du réchauffement du mélange des deux borohydrures depuis -78°C , $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ solide à cette température devient liquide dès $-64,5^\circ\text{C}$. Il y a alors en présence environ 1 g de borohydrure de lithium solide et 2,7 g de borohydrure d'aluminium liquide (cette quantité est calculée en tenant compte du rendement voisin de 95 % de la préparation de ce composé). Lorsque la température du vase collecteur est voisine de l'ambiante, il est constaté que, d'une part, toute trace de borohydrure d'aluminium liquide a disparu -ce qui ne peut s'expliquer uniquement par la forte tension de vapeur de ce composé à la température ambiante-, et d'autre part, le volume apparent du solide (LiBH_4) initialement placé dans le vase collecteur n'a pas changé en fin d'opération. Cette dernière observation exclut l'hypothèse d'une simple absorption du borohydrure d'aluminium liquide par le borohydrure de lithium solide car une telle fixation se traduirait nécessairement par un changement d'aspect de ce dernier étant donné les quantités relatives de liquide et de solide en présence (volume du liquide/volume du solide ≈ 3). La discussion de la nature chimique du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium est reprise dans le chapitre VI portant sur l'étude comparative des propriétés des ammoniacates $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$, $\text{LiBH}_4 \cdot x\text{NH}_3$ et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{NH}_3$.

B -Préparation et analyse de l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium

1/ Préparation de $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{NH}_3$

Lorsque la réaction d'addition entre les borohydrures d'aluminium et de lithium est terminée, le vase collecteur qui contient alors le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, est refroidi à -78°C et l'appareillage est soigneusement purgé par un courant d'azote sec, du diborane formé par des réactions secondaires au cours de la préparation de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. L'ammoniac est alors condensé sur $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ à -195°C . Le mélange ammoniac-borohydrure mixte de lithium et d'aluminium est ensuite réchauffé progressivement jusqu'à -78°C et agité quelques heures à cette température avant d'être ramené à 0°C .

L'ammoniacate alors recueilli est un solide blanc, à forte odeur d'ammoniac, non déliquescent. Il ne donne lieu à aucune réaction violente lorsqu'il est exposé à l'air. Il est conservé en flacon bouché à -18°C pour prévenir toute évolution.

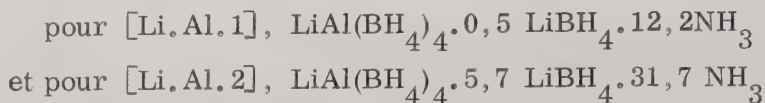
2/ Analyse de l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium

Pour chaque dosage de l'ammoniacate, deux prélèvements de substances sont effectués simultanément. Sur le premier, hydrolysé par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N, sont déterminées les teneurs en H_2 , NH_3 , B et Al. Le second est dissous dans 1 000 ml d'eau distillée en ballon jaugé et la teneur en lithium est déterminée à partir de cette solution. Les résultats analytiques ainsi obtenus sont exprimés sous forme de rapports H/Al, NH_3/Al , B/Al et Li/Al, et sont résumés dans le tableau X ci-après :

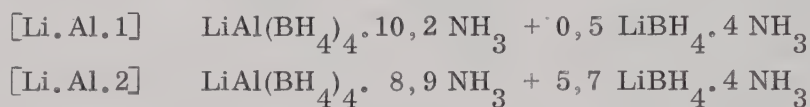
TABLEAU X

Opérations	Prélèvements	H/Al	NH_3/Al	B/Al	Li/Al	Volume d'hydrogène actif en cm^3/g
[Li. Al. 1]	1	-	12,5	4,55	1,52	-
	2	-	11,87	4,40	1,53	-
[Li. Al. 2]	1	34,9	32,67	9,62	6,71	1 175
	2	36,1	30,8	9,73	6,65	1 190

La composition des ammoniacates obtenus dans ces deux opérations, est donc respectivement :



L'excès initial, par rapport à $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ distillé, du borohydrure de lithium se retrouve en fin d'opération sous forme d'ammoniacate $\text{LiBH}_4 \cdot 4 \text{ NH}_3$. Les composés ammoniacatés, dont les formules ont été établies d'après les résultats analytiques figurant dans le tableau X, sont donc en fait des mélanges de l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium d'une part, et de celui du borohydrure de lithium excédentaire d'autre part :



II - ETUDE DE LA SURBOROHYDROGENATION DES BOROHYDRURES D'ALUMINIUM, DE LITHIUM, ET DU BOROHYDRURE MIXTE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

Les recherches effectuées dans le cadre de cette étude portent sur l'obtention des borohydrures d'aluminium, de lithium et mixte, surborohydrogénés par fixation physique ou chimique de groupements BH_3 . Ces composés peuvent être représentés d'une manière générale par les formules $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$, $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3$ et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot n\text{BH}_3$ dans lesquelles le coefficient n indique le nombre de groupements BH_3 supplémentaires fixés par molécule de borohydrure ($n \geq 0$). Trois méthodes de surborohydrogénation ont été imaginées et les résultats obtenus sont rapportés ci-après.

La stabilisation par formation d'ammoniacates de ces borohydrures surborohydrogénés, a d'autre part été étudiée.

A - Essais de surborohydrogénation des borohydrures de lithium et d'aluminium en utilisant comme source de groupements BH_3 un excès de réactif LiBH_4

1/ Etude de la surborohydrogénation du borohydrure de lithium

Le procédé, décrit antérieurement, de préparation du diborane consiste à faire agir dans l'éther le monoéthérate du trifluorure de bore sur le borohydrure de lithium :



Nous avons alors imaginé de mettre en présence le trifluorure de bore avec un excès de borohydrure de lithium par rapport à la stoechiométrie de l'équation [5]. Le diborane formé au sein de l'éther réagirait sur cet excès de borohydrure de lithium selon la réaction [31], pour donner naissance au borohydrure de lithium surborohydrogéné $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3$:



Une opération répertoriée [Li.S.1] a été conduite en utilisant un excès égal à 30 % de borohydrure de lithium.

Cependant tous les composés mis en jeu, aussi bien réactifs que produits de la réaction (à l'exception du fluorure de lithium), sont solubles dans les solvants polaires comme l'éther. Dans l'hypothèse, vraisemblable, de la formation du borohydrure de lithium surborohydrogéné $\text{LiBH}_4 \cdot n\text{BH}_3$, la séparation à l'état pur de ce composé nous est apparue, à la lumière des renseignements bibliographiques recueillis (61, 78, 80, 81), beaucoup trop aléatoire pour que cette méthode soit retenue.

2/ Etude de la surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium

Lors des premières opérations visant à surborohydrogéner le borohydrure d'aluminium, il a été imaginé de réaliser la réaction de préparation de ce composé en mettant en présence, au sein du benzène qui est le solvant réactionnel, le chlorure d'aluminium et un très net excès de borohydrure de lithium par rapport à la stoechiométrie de la réaction [12] :



Cet excès de borohydrure de lithium doit servir de source de diborane qui, dégagé par dégradation thermique, s'ajouterait au borohydrure d'aluminium qui distille, pour donner naissance au borohydrure d'aluminium surborohydrogéné $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$.

L'opération [Al.S.1] -la lettre S indiquant la surborohydrogénation éventuelle du borohydrure d'aluminium (cf. nomenclature)- a été conduite en utilisant un excès de LiBH_4 égal à 50 % et en recueillant le borohydrure d'aluminium éventuellement surborohydrogéné directement dans l'ammoniac liquide à -78°C . Les résultats des déterminations analytiques effectuées sur divers prélèvements de

l'ammoniacate ainsi obtenu, sont rapportés dans le tableau XI ci-après et montrent que le rapport B/Al est variable tout en restant supérieur ou égal à 3.

TABLEAU XI

Opération	Prélèvements	H/Al	NH ₃ /Al	B/Al
[Al.S.1]	1	-	8,16	3,94
	2	-	6,4	3,02
	3	-	6,27	3,13

La somme des pourcentages pondéraux établie en utilisant d'une part les pourcentages en NH₃, B et Al déterminés expérimentalement, d'autre part le pourcentage d'hydrogène calculé en attribuant à l'ammoniacate une formule en accord avec les rapports NH₃/Al et B/Al trouvés (par exemple, pour le prélèvement n° 1 : Al(BH₄)₃.0,94 BH₃.8,16 NH₃), est respectivement :

- pour le prélèvement n° 1 : $94,0 + 5,4 = 99,4 \%$
- " " " n° 2 : $92,6 + 6,6 = 99,2 \%$
- " " " n° 3 : $92,7 + 6,6 = 99,3 \%$

Les déterminations analytiques effectuées sont parfaitement correctes ($\Sigma \% \approx 100$). Il faut donc conclure de l'examen du rapport B/Al variable d'un prélèvement à l'autre, que le composé ammoniacaté préparé dans l'opération [Al.S.1] est hétérogène. Ceci s'explique par le fait que le diborane provenant de la décomposition thermique de l'excès de borohydrure de lithium en présence du chlorure d'aluminium, et dont la quantité formée est très importante par rapport à celle obtenue en utilisant pour la réaction [12] les réactifs en proportions stoechiométriques ($\text{LiBH}_4/\text{AlCl}_3 = 3$), ne réagit pas avec le borohydrure d'aluminium en phase vapeur et se combine à l'ammoniac liquide à -78°C pour donner naissance à l'ammoniacate du diborane. Le composé ammoniacaté finalement obtenu est donc un mélange des ammoniacates du borohydrure d'aluminium et du diborane, dont l'hétérogénéité est certainement due à une sédimentation différenciée dans le temps, de ces deux ammoniacates, du fait de leurs vitesses de formation différentes.

Les trois opérations suivantes [Al.S. 2, 3 et 4] ont été effectuées toujours en utilisant comme source de groupements BH₃ un excès de réactif LiBH₄, mais en recueillant le borohydrure d'aluminium éventuellement surborohydrogéné non plus dans l'ammoniac mais pur, à basse température. Les conditions opératoires et les résultats analytiques sont consignés dans le tableau XII de la page suivante.

TABLEAU XII

Opérations	Conditions opératoires			prélèvements	H/Al	NH ₃ /Al	B/Al
	excès LiBH ₄	température du vase collecteur	condensation de l'ammoniac				
[Al.S.2]	50 %	- 78°C	après purge de l'appareil à - 78°C	1 2	- -	5,82 5,66	2,66 2,74
[Al.S.3]	100 %	- 195°C	après réchauffe- ment puis purge à - 195°C	1 2 3	7,84 10,70 11,28	5,41 4,82 5,08	3,52 2,94 3,10
[Al.S.4]	mêmes conditions que pour l'opération [Al.S.3]			1 2 3	11,75 12,32 12,10	6,37 6,49 6,56	3,00 3,07 3,03

Les analyses des ammoniacates ainsi obtenus font ressortir les conclusions suivantes :

- Pour l'opération [Al.S.2], le rapport B/Al est inférieur à 3. Ceci provient certainement d'une dégradation partielle du borohydrure d'aluminium par échauffement au moment de la condensation de l'ammoniac à une température insuffisamment basse (- 78°C) pour neutraliser l'élévation de température due à cette condensation.

- Il apparaît que dans l'opération [Al.S.3] au cours de laquelle s'est produite une explosion sans doute causée par un réchauffement trop rapide du vase collecteur après condensation de l'ammoniac, et beaucoup plus nettement encore dans l'opération [Al.S.4], l'ammoniacate obtenu est l'ammoniacate du borohydrure "normal" (B/Al = 3, spectres d'absorption I.R. identiques).

3/ Conclusions

L'étude qui précède montre clairement que la méthode de surboro-hydrogénation des borohydrures de lithium et d'aluminium consistant à utiliser un excès du réactif LiBH₄ soit dans la préparation de B₂H₆, soit dans celle de Al(BH₄)₃,

ne conduit à aucun résultat positif. Dans le cas du borohydrure de lithium éventuellement surborohydrogéné, la séparation de ce composé à l'état pur sans dégradation paraît beaucoup trop improbable. En ce qui concerne le borohydrure d'aluminium, le tableau XII illustre l'échec de ce mode opératoire.

A ce stade de nos recherches, il nous a paru probable d'imputer cet échec aux conditions opératoires. Nous avons donc repris l'étude de la surborohydrogénation des borohydrures en utilisant comme source de groupements BH_3 , non plus un excès du réactif LiBH_4 , mais le diborane $(\text{BH}_3)_2$ lui-même.

B - Essais de surborohydrogénation des borohydrures d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, de lithium LiBH_4 et mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ par action directe du diborane

Le diborane, source de groupements BH_3 , est préparé par action de l'éthérate du trifluorure de bore sur le borohydrure de lithium en solution dans l'éther (cf. chapitre IV), et condensé sur le borohydrure à surborohydrogéner $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, LiBH_4 ou $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$.

L'étude systématique des conditions opératoires optimales a été conduite dans le cas du borohydrure d'aluminium dont les prélèvements en phase liquide et sous atmosphère inerte sont plus facilement effectués que ceux des deux autres borohydrures LiBH_4 et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ qui sont solides à la température ambiante.

1/ Action du diborane sur le borohydrure d'aluminium

Un problème d'ordre fondamental se pose dans l'étude de la surborohydrogénation des borohydrures "normaux", à savoir $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, LiBH_4 et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$.

En effet, la stabilisation de ces composés, éventuellement surborohydrogénés par la présence de groupements BH_3 excédentaires, est assurée par adjonction de molécules d'ammoniac. Or les ammoniacates ainsi formés résultent certainement de la fixation de l'ammoniac sur le borohydrure, à la fois par liaison chimique et par clathration. Ceci est mis en évidence par exemple dans le cas du borohydrure d'aluminium, d'une part par le changement d'état physique après action de l'ammoniac - $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ est en effet liquide à température ordinaire alors que l'ammoniacate correspondant $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$ est solide-, d'autre part par la forte pression partielle et la perte d'ammoniac au cours du temps de ces ammoniacates.

Il est donc plausible d'envisager un déplacement éventuel par la base NH_3 , des groupements BH_3 qui sont des acides de Lewis, fixés initialement sur les borohydrures lors de la surborohydrogénation. L'action de l'ammoniac sur ces composés surborohydrogénés conduirait alors à la formation des ammoniacates de diborane d'une part, des borohydrures "normaux" d'autre part.

Pour résoudre ce problème dans le cas de la surborohydrogénation de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, nous avons conduit une étude comparative entre le borohydrure d'aluminium éventuellement surborohydrogéné $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ et l'ammoniacate correspondant. Dans ce but, nous avons déterminé séparément le rapport B/Al de chacun de ces deux composés.

Mode opératoire

L'appareillage utilisé est celui de la figure 11, comprenant en outre le dispositif d'obtention du diborane (fig. 12). Un tube en T muni de robinets et adapté à la tubulure C5, permet d'une part l'admission de ce composé dans le vase récepteur C1, d'autre part l'introduction ultérieure d'ammoniac sec lors de la formation de l'ammoniacate.

Dans toutes les opérations effectuées en vue de surborohydrogéner le borohydrure d'aluminium, le premier stade de la manipulation est le même. Il consiste à condenser sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ solide maintenu à -195°C dans le vase récepteur et préparé à partir de quantités stoechiométriques de réactifs LiBH_4 et AlCl_3 , le diborane obtenu par action de l'éthérate du trifluorure de bore sur le borohydrure de lithium.

Dans le second stade, la température du vase récepteur contenant les deux composés $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et B_2H_6 solides à -195°C , est augmentée lentement par abaissement progressif du dewar à azote liquide. A $-165,5^\circ\text{C}$, le diborane devient liquide et reste dans cet état jusqu'à sa température d'ébullition qui est de $-92,5^\circ\text{C}$. Si $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ peut effectivement fixer des groupements BH_3 , c'est donc entre $-165,5^\circ\text{C}$ et $-92,5^\circ\text{C}$ que la réaction doit avoir lieu dans les conditions optimales, le diborane liquide étant alors au contact du borohydrure d'aluminium solide ($F = -64,5^\circ\text{C}$).

Les opérations [Al.S. 5, 6, 7 et 8] ont été conduites en réchauffant de façon continue jusqu'à la température ambiante, le vase récepteur dans lequel se trouve le mélange $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 - \text{B}_2\text{H}_6$. Cependant, il semble favorable dans l'étude de la surborohydrogénation des borohydrures $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, LiBH_4 ou $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ tous solides à $-92,5^\circ\text{C}$, de maintenir une température intermédiaire entre le point de fusion et le point d'ébullition du diborane afin de permettre à la réaction liquide-solide, dans l'hypothèse où elle est possible, de s'accomplir.

En conséquence, dans les opérations [Al.S.9] et suivantes, le vase récepteur initialement à -195°C , est réchauffé par abaissement progressif du dewar à azote liquide, jusqu'à -120°C . Il est alors placé dans un bain d'isopentane maintenu à cette température grâce à un dispositif de régulation électronique (fig. 5), pendant des temps variables afin d'étudier l'influence de ce facteur dans la surborohydrogénation de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Les conditions opératoires choisies pour les diverses opérations effectuées sont consignées dans le tableau XIII ci-après.

TABLEAU XIII

Opérations	Conditions opératoires de surborohydrogénation
[Al.S. 5]	Réchauffement progressif
[Al.S. 6]	Réchauffement progressif
[Al.S. 7]	Réchauffement progressif
[Al.S. 8]	Réchauffement progressif
[Al.S. 9]	B_2H_6 liquide 14 heures à $-120^\circ C$
[Al.S.10]	B_2H_6 liquide 5 heures à $-120^\circ C$
[Al.S.11]	Deux stades : 1/ B_2H_6 liquide 16 heures à $-120^\circ C$, et réchauffement du vase récepteur à température ambiante. 2/ B_2H_6 condensé de nouveau sur le borohydrure à $-195^\circ C$, et maintenu liquide 16 h à $-120^\circ C$.
[Al.S.12]	B_2H_6 liquide 40 heures à $-120^\circ C$
[Al.S.13]	B_2H_6 liquide 15 heures à $-120^\circ C$

Après action du diborane liquide plusieurs heures à $-120^\circ C$ sur $Al(BH_4)_3$ solide, le vase récepteur est progressivement réchauffé jusqu'à la température ambiante. Le diborane non fixé est évacué en phase vapeur et il ne reste plus alors que le borohydrure d'aluminium, éventuellement surborohydrogéné. Un prélèvement, effectué à la température ordinaire et en atmosphère inerte, de ce composé alors liquide est reçu dans du toluène maintenu à $-78^\circ C$ et hydrolysé selon la méthode mise au point lors de l'analyse de $Al(BH_4)_3$ (cf. chapitre IV).

Cette opération terminée, le vase récepteur est de nouveau refroidi à $-195^\circ C$ et l'ammoniac est condensé à cette température après que l'appareil ait

été soigneusement purgé de toute trace de diborane. L'ammoniacate du borohydrure d'aluminium ayant éventuellement fixé des groupements BH_3 , est obtenu par réchauffement à -78°C et agitation quelques heures à cette température du mélange ammoniac-borohydrure. Le composé ammoniacaté ainsi préparé est recueilli à 0°C et conservé en flacon bouché à -18°C .

Observations expérimentales

Lors des opérations de surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium, les diverses observations suivantes ont été faites.

Il semble tout d'abord que le borohydrure d'aluminium solide ne soit pas soluble de façon appréciable dans le diborane liquide. D'autre part, après que le diborane ait été maintenu sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ plusieurs heures à -120°C , la présence à cette température d'un solide baigné par un liquide est constatée dans le vase récepteur, exception faite de la dernière opération [Al.S.13]. Ce liquide disparaît totalement vers -90°C . Il s'agit donc du diborane ($E_b = -92,5^\circ\text{C}$). Le réchauffement étant poursuivi, lorsque la température atteint une valeur voisine du point de fusion du borohydrure d'aluminium ($-64,5^\circ\text{C}$), le solide fond et le liquide ainsi obtenu semble entrer en ébullition. Le gaz qui se dégage alors est du diborane (odeur caractéristique). Cette "ébullition" cesse très rapidement et il ne reste à température ambiante qu'un liquide incolore analogue au borohydrure d'aluminium pur.

Or la présence de B_2H_6 dissous dans $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liquide, éventuellement surborohydrogéné, ne peut provenir que d'une fixation du diborane liquide par ce borohydrure solide. Ce dernier ne se liquéfie en effet que vers -65°C , c'est-à-dire à une température très supérieure à celle d'ébullition du diborane. Une explication possible de cette fixation est la formation préalable d'un clathrate entre B_2H_6 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ solide qui, grâce aux ponts hydrogène de sa molécule, joue le rôle de composé cage.

Signalons enfin que dans l'opération [Al.S.13] conduite de façon analogue à [Al.S.9], le vase récepteur après maintien de B_2H_6 liquide à -120°C pendant quinze heures, ne contient pratiquement qu'un liquide dont le réchauffement à température ambiante ne donne lieu qu'à un très faible dégagement gazeux. Ces observations sont en désaccord avec celles faites dans toutes les autres opérations. Il en est de même de la valeur du rapport B/Al déterminé sur le prélèvement du borohydrure liquide de l'opération [Al.S.13], et trouvée dans ce cas inférieure à 3 (2,82).

Déterminations analytiques

Les analyses effectuées dans le cadre de chaque opération visent à déterminer, d'une part le rapport B/Al du borohydrure éventuellement surboro-

hydrogéné $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$, d'autre part les teneurs en hydrogène, ammoniac et bore rapportées à celle de l'aluminium et exprimées par les rapports H/Al , NH_3/Al et B/Al de l'ammoniacate correspondant.

Les méthodes d'hydrolyse ménagée et d'analyse de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ sont celles utilisées pour le borohydrure d'aluminium "normal" $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et développées dans le chapitre IV. En ce qui concerne les ammoniacates, l'hydrolyse par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N a donné des résultats satisfaisants, à l'exception du composé ammoniacaté obtenu dans l'opération [Al.S.13]. Dans ce cas en effet, le dosage de l'aluminium s'est révélé extrêmement délicat à cause d'une dérive très accusée du potentiel d'électrode. Ce dosage a été amélioré par broyage préalable de l'ammoniacate et hydrolyse à chaud par HCl 0,5 N.

Les résultats des analyses des produits résultant des diverses opérations précédentes sont présentés dans le tableau XIV. Lors des opérations [Al.S.5 et 6], l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium éventuellement surborohydrogéné n'a pas été formé. Les conditions opératoires de surborohydrogénation ont été précisées antérieurement (cf. tableau XIII).

Dans le cas des opérations [Al.S.5 et 6], l'hydrolyse trop violente du prélèvement liquide de borohydrure d'aluminium éventuellement surborohydrogéné $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ ($n \geq 0$), a entraîné une dégradation de ce composé, mise en évidence dans l'opération [Al.S.5] par la formation de produits bruns que nous n'avons pas pu analyser et dans l'opération [Al.S.6] par la valeur très faible (2,2) du rapport B/Al . Ce dernier est d'autre part inférieur à 3 dans les ammoniacates des opérations [Al.S.7 et 12]. Or, pour ces deux cas, le borohydrure liquide $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ non ammoniacaté est demeuré plusieurs heures à température ambiante après prélèvement pour hydrolyse, alors que dans tous les autres cas, il est ramené immédiatement après siphonnage, à -195°C en vue de la condensation de l'ammoniac. Ces expériences mettent en évidence la dégradation du borohydrure d'aluminium éventuellement surborohydrogéné en atmosphère inerte, à température ambiante.

Discussion théorique du rapport B/Al

Dans cette discussion, l'hypothèse de base confirmée généralement par les opérations consignées dans le tableau XIV, implique que le rapport B/Al du borohydrure non ammoniacaté -rapport déterminé expérimentalement par analyse d'un prélèvement en phase liquide de ce composé-, est supérieur à 3. Dans le cas contraire en effet, la surborohydrogénation a échoué et l'opération conduit à l'obtention de l'ammoniacate du borohydrure normal $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ qui a été décrit antérieurement.

Soient donc $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ la formule du borohydrure surborohydrogéné obtenu ($n > 0$) et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n'\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ ($n' \geq 0$) celle de l'ammoniacate de ce composé. Plusieurs éventualités doivent alors être envisagées en ce qui concerne le rapport B/Al de cet ammoniacate.

TABLEAU XIV

Opérations	Borohydrure non ammoniacaté	Ammoniacaté				
	B/Al	prélèvements	B/Al	H/Al	NH ₃ /Al	Volume d'hydrogène actif en cm ³ /g
[Al.S.5]	Hydrolyse incorrecte					
[Al.S.6]	2,2					
[Al.S.7]	4,34	1	2,74	9,44	5,78	1437
		2	2,97	11,37	5,79	1481
		3	2,51	8,88	4,72	1373
[Al.S.8]	3,45	1	3,37	11,94	6,66	1294
		2	3,88	-	-	-
		3	3,93	13,13	7,32	1264
[Al.S.9]	5,08	1	3,65	12,72	7,02	1221
		2	3,75	13,56	7,77	1174
		3	3,45	12,06	6,31	1304
[Al.S.10]	3,44	1	3,35	11,49	6,28	1074
		2	3,72	12,79	6,52	1218
		3	3,53	11,95	6,40	1223
		4	3,51	11,21	6,00	1200
		5	3,87	12,48	6,68	1219
[Al.S.11]	1er stade de la surborohydrogénation : 4,2 2e stade : 3,36	1	4,37	11,01	7,74	1376
		2	4,54	15,22	7,93	1419
		3	3,90	13,54	6,86	1432
		4	3,52	11,86	6,08	1400
[Al.S.12]	explosion lors de l'hydrolyse	1	2,94	10,22	6,37	1255
		2	2,92	9,97	6,22	1237
		3	2,67	9,26	5,75	1265
		4	3,16	10,90	6,69	1432
		5	2,76	9,54	5,88	1275
[Al.S.13]	2,82	1	3,39	11,92	7,29	1230
		2	3,96	13,73	8,12	1264
		3	3,71	12,67	7,44	1236
		4	3,50	-	-	-
		5	3,91	-	-	-
		6	2,83	-	-	-

La première concerne le cas où ce rapport est constant pour les divers prélèvements d'un même lot et égal au rapport B/Al du borohydrure non ammoniacaté ($n = n'$). Il faut alors conclure que la stabilisation du borohydrure surborohydrogéné $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ par formation de l'ammoniacate est compatible avec cette surborohydrogénation préalable.

Le deuxième cas possible est celui où le rapport B/Al de l'ammoniacate n'est pas constant pour les différentes prises de cet ammoniacate et varie entre deux valeurs extrêmes, l'une supérieure au rapport B/Al du borohydrure non ammoniacaté, et l'autre inférieure. Il faut en déduire que l'ammoniac déplace les groupements BH_3 du borohydrure surborohydrogéné $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ et donne lieu concurremment à la formation de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium et à celle de l'ammoniacate du diborane.

La troisième possibilité est celle où le rapport B/Al de l'ammoniacate est égal à 3, ce qui indique que les groupements BH_3 en excès, fixés sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, sont déplacés par l'ammoniac et, contrairement au cas précédent, ne donnent pas lieu à la formation de l'ammoniacate du diborane mais se dégagent sous forme de B_2H_6 . Ce troisième cas apparaît comme peu probable car les conditions de précipitation de l'ammoniacate du borohydrure sont celles de formation de l'ammoniacate du diborane, c'est-à-dire à une température très basse. Il pourrait cependant s'expliquer par le fait que la condensation de l'ammoniac produit un dégagement de chaleur suffisant pour vaporiser le diborane B_2H_6 .

Examen des résultats analytiques

En faisant abstraction de l'opération [Al.S.13] qui a fait l'objet de remarques antérieures, l'examen du tableau XIV met en évidence les résultats suivants :

- le rapport B/Al du borohydrure non ammoniacaté $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ est toujours supérieur à 3 mais varie d'une opération à l'autre. La surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium est donc possible et doit relever essentiellement d'un processus physique de fixation du diborane sur le borohydrure d'aluminium. Ce dernier point résulte du fait que le rapport B/Al de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n\text{BH}_3$ n'a pas la même valeur pour deux opérations conduites de façon identique et varie de 3,36 -valeur très voisine du rapport B/Al du borohydrure "normal"-, à 5,08. La première étape de cette surborohydrogénation physique de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ est due à l'absorption et peut-être la clathration de molécules de diborane liquide par le borohydrure d'aluminium solide à -120°C . Le second stade provient de la solubilisation dans $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ au moment de sa fusion, de B_2H_6 initialement emprisonné dans le réseau solide de ce composé.

- le rapport B/Al de l'ammoniacate correspondant $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n'\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$ est variable pour les divers prélèvements d'un même lot. Il apparaît donc que

l'ammoniac conduit concurremment à la formation de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium "normal" et à celle d'un ammoniacate du diborane. Ce fait confirme la fixation physique du diborane sur le borohydrure d'aluminium.

L'opération [Al.S.9] indique d'autre part que lorsque la quantité de diborane fixé par $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ est importante ($n \approx 2$), la condensation de l'ammoniac lors de la précipitation de l'ammoniacate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot n'\text{BH}_3 \cdot x\text{NH}_3$, déplace une bonne partie de ce diborane ($n' < n$).

2/ Action du diborane sur le borohydrure de lithium

Contrairement à $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, LiBH_4 est solide à la température ambiante. L'étude de la surborohydrogénation de ce composé est donc simplifiée par rapport au cas précédent puisqu'elle se limite à l'action du diborane B_2H_6 , utilisé comme source de groupements BH_3 , sur un composé dont l'état physique à la température ordinaire est le même qu'à -195°C .

Conditions opératoires

L'appareillage utilisé est celui servant à la préparation du diborane (fig. 12). Dans un premier stade commun aux deux opérations [Li.S.2 et 3], B_2H_6 est condensé sur LiBH_4 dans le vase récepteur G16 chargé préalablement en boîte à gants et refroidi à -195°C .

Dans l'opération [Li.S.2], le mélange $\text{LiBH}_4\text{-B}_2\text{H}_6$ solide est réchauffé de façon progressive jusqu'à -78°C et est maintenu à cette température pendant une quinzaine d'heures. L'appareil est ensuite purgé de toute trace de diborane par un courant d'azote sec et l'ammoniac est alors condensé à -78°C .

Dans le cas de l'opération [Li.S.3], le diborane liquide est maintenu quinze heures à -120°C sur le borohydrure de lithium. Après réchauffement du vase collecteur pour chasser l'excès de diborane et purge de l'appareil, l'ammoniac est condensé à -195°C . Le mélange ammoniac-borohydrure de lithium éventuellement surborohydrogéné, ramené à -78°C , est agité quelques heures à cette température. L'ammoniacate ainsi formé est recueilli à 0°C et conservé en flacon bouché à -18°C .

Observations expérimentales

Lors de ces manipulations, les phénomènes suivants ont été observés :

- le borohydrure de lithium ne semble pas soluble de façon appréciable à -120°C dans le diborane liquide.

- les ammoniacates obtenus dans les opérations [Li.S.2 et 3] sont des solides blancs présentant les mêmes propriétés, dont le caractère déliquescent, que l'ammoniacate du borohydrure de lithium "normal".

Déterminations analytiques

Dans les ammoniacates préparés, les teneurs en hydrogène, ammoniac et bore d'une part, en lithium d'autre part, sont déterminées sur deux prélèvements distincts effectués simultanément. L'hydrolyse est obtenue en utilisant un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N. Les résultats de ces déterminations, exprimés sous forme de rapports NH_3/Li , B/Li et H/B , sont présentés dans le tableau XV ci-après.

TABLEAU XV

Opérations	Prélèvements	NH_3/Li	B/Li	H/B	Volume d'hydrogène actif en cm^3/g
[Li.S.2]	1	3,93	0,89	4,11	1 037
	2	3,99	0,88	-	-
	3	3,99	0,90	4,43	1 133
[Li.S.3]	1	4,10	1,04	3,51	991
	2	4,15	0,98	3,78	1 013
	3	4,23	1,03	3,68	1 037

Examen des résultats analytiques

Les résultats des dosages effectués sur les ammoniacates des opérations [Li.S.2 et 3] montrent que la surborohydrogénation du borohydure de lithium, par action directe du diborane, a échoué. Les solides obtenus répondent approximativement à la composition du tétraammoniacate du borohydure de lithium $\text{LiBH}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$.

3/ Action du diborane sur le borohydure mixte de lithium et d'aluminium

L'obtention du borohydure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ solide, a été mise au point et relatée antérieurement. Un essai de surborohydrogénation de ce borohydure, répertorié [Li.Al.S.1], a été effectué de la façon suivante.

Dans une première étape, le diborane est condensé à -195°C sur le borohydure mixte de lithium et d'aluminium. Le mélange des deux solides B_2H_6 et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ est alors progressivement réchauffé. Le diborane qui fond à $-165,5^\circ\text{C}$, reste liquide jusqu'à $-92,5^\circ\text{C}$. L'excès de ce composé n'ayant pas réagi avec le borohydure mixte, est alors chassé à l'état gazeux et l'appareil est soigneusement purgé par un courant d'azote sec. Le second stade consiste alors à former l'ammoniacate de ce borohydure mixte éventuellement surborohydrogéné $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot n\text{BH}_3$.

Cette opération est réalisée par condensation à -195°C de l'ammoniac dans le vase récepteur et réchauffement du mélange ammoniac-borohydrure selon le processus déjà utilisé dans l'étude de la surborohydrogénation du borohydrure de lithium.

Le composé ammoniacaté recueilli à 0°C et conservé en flacon bouché à -18°C , est un solide blanc, à très forte odeur d'ammoniac et dont les manipulations à l'air ne s'accompagnent d'aucune réaction violente.

Déterminations analytiques

Les déterminations des teneurs en hydrogène, ammoniac, bore et aluminium sont effectuées sur un même prélèvement, hydrolysé par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N. La teneur en lithium est établie sur un second prélèvement effectué simultanément au premier. Les résultats des analyses faites sur l'ammoniacaté de l'opération [Li. Al. S. 1], sont consignés dans le tableau XVI.

TABLEAU XVI

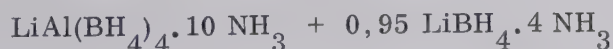
Prélèvements	H/Al	NH ₃ /Al	B/Al	Li/Al	Σ %	Volume d'hydrogène actif en cm ³ /g
1	18,52	12,46	4,84	2,11	103,35	1 290
2	19,63	14,28	4,95	1,78	103,16	1 351
3	18,17	14,05	4,91	1,94	104,36	1 225
4	-	14,16	4,92	1,97	101,41	-

L'examen de ce tableau permet d'attribuer à l'ammoniacaté préparé, la composition moyenne :



Il faut donc conclure que la tentative de surborohydrogénation du borohydrure mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ par action directe du diborane B_2H_6 , a échoué. Le composé ammoniacaté obtenu lors de cet essai n'est autre que le mélange des ammoniacates $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{NH}_3$ et $\text{LiBH}_4 \cdot x\text{NH}_3$, ce dernier provenant du borohydrure de lithium initialement introduit en excès par rapport au borohydrure d'aluminium distillé.

En remarquant que l'ammoniacaté du borohydrure d'aluminium contient sensiblement six molécules d'ammoniac et celui du borohydrure de lithium quatre molécules d'ammoniac, la composition du mélange peut s'écrire :



4/ Conclusions relatives à la méthode de surborohydrogénation des borohydrures par action directe du diborane

De l'étude de la surborohydrogénation des borohydrures d'aluminium, de lithium et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium par action directe à basse température du diborane, se dégagent les conclusions suivantes :

- La surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium pur est possible. Cependant l'hypothèse d'une fixation chimique de groupements BH_3 excédentaires sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ semble devoir être écartée à la lumière des résultats rapportés dans ce travail. Cette surborohydrogénation doit donc relever essentiellement d'un processus physique.

L'adjonction de molécules d'ammoniac au borohydrure d'aluminium surborohydrogéné, conduit à la formation simultanée des ammoniacates du borohydrure d'aluminium "normal" et du diborane. L'hétérogénéité du mélange ainsi obtenu, mise en évidence par les résultats des déterminations analytiques effectuées, peut s'expliquer en admettant que les vitesses de formation de ces deux ammoniacates sont différentes, ce qui conduit à une sédimentation différenciée dans le temps de ces deux composés.

- Les tentatives de surborohydrogénation du borohydrure de lithium LiBH_4 et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ par action sur ces composés du diborane liquide, ont échoué. Les ammoniacates obtenus en fin d'opération sont dans les deux cas les ammoniacates des borohydrures "normaux" à savoir $\text{LiBH}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$ et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot 10 \text{NH}_3$.

Une troisième méthode ayant pour but la surborohydrogénation des borohydrures précédents, a alors été mise au point. Elle consiste à faire agir sur ces composés le diborane au sein de l'ammoniac liquide qui joue le rôle de milieu réactionnel. Auparavant, il nous a cependant paru intéressant de reconsidérer sous l'angle de la clathration la surborohydrogénation physique de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Les résultats de cette étude sont rapportés ci-après, précédant ainsi l'exposé du troisième procédé dont il vient d'être fait mention.

5/ Action du diborane sur l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium

Les recherches précédentes tendent à montrer que le borohydrure d'aluminium à l'état solide, c'est-à-dire à des températures inférieures à $-64,5^\circ\text{C}$, clathrate des molécules de diborane. Lors de la fusion du clathrate, une partie seulement de ce diborane se dissout dans $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liquide, l'autre partie se dégageant sous forme gazeuse en provoquant un phénomène analogue à celui d'ébullition au sein du liquide. Il semblait donc intéressant de former l'ammoniacate du borohydrure

d'aluminium surborohydrogéné physiquement, directement à partir du clathrate sans passer par l'état liquide car le nombre de molécules de diborane clathratées dans le réseau solide de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ est supérieur à celui des molécules de diborane dissoutes dans ce borohydrure liquide.

Ceci n'est malheureusement pas réalisable car la précipitation de l'ammoniacate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$ a lieu lors de l'évaporation de l'excès d'ammoniac liquide, c'est-à-dire à une température supérieure au point de fusion du borohydrure d'aluminium ($-64,5^\circ\text{C}$).

Nous avons alors imaginé de tenter la clathration du diborane, non pas sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ solide puisque la stabilisation ultérieure par l'ammoniac de ce composé détruit le clathrate, mais sur l'ammoniacate lui-même du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$ qui est un solide à température ordinaire. Cependant, dans l'hypothèse où cette clathration est possible, la stabilisation vis-à-vis de l'air de cet ammoniacate ayant emprisonné dans son réseau des molécules de diborane, reste à démontrer et il importait donc de prendre toutes les précautions nécessaires afin de prévenir une éventuelle explosion au contact de l'air, du composé final obtenu. Nous avons résolu ce problème par spectrophotométrie d'absorption I.R.

Mode opératoire et analyse du solide obtenu

Dans le vase réactionnel contenant environ 0,6 g d'ammoniacate du borohydrure d'aluminium préalablement préparé selon la méthode décrite antérieurement, le diborane B_2H_6 , initialement condensé à -195°C , est maintenu liquide sous agitation à -120°C pendant quinze heures. L'excès de diborane est ensuite chassé sous forme gazeuse à -78°C et l'appareil est soigneusement purgé par un courant d'azote sec. Le solide ainsi obtenu présente le même aspect que le composé ammoniacaté de départ.

Il a été alors procédé à des analyses par spectrophotométrie d'absorption I.R. de la phase gazeuse au-dessus de l'ammoniacate ayant éventuellement clathraté des molécules de diborane. Le tableau XVII de la page suivante précise les conditions dans lesquelles ont été effectués les divers prélèvements gazeux (température du vase réactionnel, temps au bout desquels ont été faits ces prélèvements), ainsi que les résultats obtenus.

Dans toutes les analyses, la pression du gaz à l'intérieur de la cellule I.R. est égale à 400 torrs. D'autre part, au moment des prélèvements, le vase réactionnel est isolé du reste de l'appareillage.

TABLEAU XVII

Température à laquelle est maintenu l'ammoniacate (en atm. confinée d'azote sec)	Analyse	Temps écoulé	Composés mis en évidence par spectrophotométrie d'absorption I.R.
- 78°C	1	1 h après purge de l'appareil	néant
Température ambiante	2	immédiatement après le réchauffement de l'ammoniacate	NH ₃
	3	1 h après	NH ₃ (environ 2 fois moins que dans l'analyse n° 2)
	4	1 h 30 après	NH ₃ (quantité encore plus faible que dans l'analyse n° 3)

L'examen de ce tableau montre que la phase gazeuse au-dessus de l'ammoniacate ne contient pas de diborane et est uniquement constituée en plus de l'azote utilisé pour établir l'atmosphère confinée, par de l'ammoniac. Cette constatation implique d'une part que le solide obtenu en fin d'opération peut être manipulé à l'air sans risque d'explosion, d'autre part que dans l'hypothèse où l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium a effectivement clathraté des molécules de diborane, la quantité de ce dernier ainsi fixée est nécessairement très faible car la pression de B₂H₆ gazeux en équilibre avec B₂H₆ clathraté doit être elle-même très basse étant donné l'absence de B₂H₆ en phase gazeuse d'après les indications de l'analyse infra-rouge (tableau XVII). Il est possible d'obtenir par spectrophotométrie d'absorption I.R., des spectres encore très caractéristiques du diborane sous des pressions partielles de l'ordre de quelques torrs seulement.

Ces résultats ont été confirmés par ceux, consignés dans le tableau XVIII de la page suivante, des déterminations analytiques effectuées sur le composé ammoniacaté finalement obtenu.

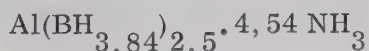
TABLEAU XVIII

Prélèvements	H/Al	NH ₃ /Al	B/Al	Σ %	Volume d'hydrogène actif en cm ³ /g
1	12,73	5,98	3,25	99,1	1 370
2*	9,57	4,54	2,50	97,9	1 232

* Prélèvement effectué 4 mois après la préparation de cet ammoniacate conservé à - 18°C en flacon bouché.

L'examen de ce tableau permet d'attribuer au solide ainsi préparé, la composition $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 0,25 \text{BH}_3 \cdot 5,98 \text{NH}_3$. Il apparaît donc que le maintien du diborane liquide quinze heures à - 120°C sur l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ environ 6NH_3 , conduit à la clathration d'une molécule B_2H_6 pour huit molécules $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6 \text{NH}_3$ (environ 1 % en poids). Le clathrate ainsi formé est très pauvre en diborane, ce qui confirme les résultats des analyses par spectrophotométrie d'absorption I.R. de la phase gazeuse en équilibre avec ce clathrate.

D'autre part, l'analyse n° 2 effectuée sur ce composé conservé à - 18°C, quatre mois après sa préparation, révèle une évolution avec perte de groupements BH_3 (le rapport H/B passe en effet de la valeur 3,50 dans le prélèvement n° 1 à la valeur 3,84 dans le prélèvement n° 2) et perte d'ammoniac. La composition de l'ammoniacate est alors :



C - Essais de surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium, de lithium et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, par action du diborane dans l'ammoniac liquide

Les deux méthodes qui viennent d'être décrites et qui avaient pour but la fixation de groupements BH_3 excédentaires sur les borohydrures "normaux", consistaient, la première à utiliser un excès du réactif LiBH_4 dans les préparations de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et B_2H_6 , la seconde à faire agir directement le diborane liquide sur le borohydrure solide. Ces tentatives, dans le cas du borohydrure de lithium et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, se sont soldées par un échec tandis que dans le cas du borohydrure d'aluminium, elles conduisent à la surborohydrogénation purement physique de ce composé.

Nous avons alors fait appel à une méthode tout à fait originale qui consiste à utiliser l'ammoniac, non plus seulement comme réactif d'ammoniacation, mais comme milieu réactionnel. La source de groupements BH_3 est toujours le diborane. L'homogénéité du mélange diborane-borohydrure au sein de l'ammoniac liquide, est assurée par agitation magnétique et la température réactionnelle est de -75°C ($F_{\text{NH}_3} = -77,7^\circ\text{C}$). L'étude des conditions opératoires les plus favorables a été faite dans le cas du borohydrure de lithium.

1/ Etude de la surborohydrogénation du borohydrure de lithium

Rappelons que les tentatives répertoriées [Li.S.1, 2 et 3] de surborohydrogénation de LiBH_4 par les méthodes précédemment décrites, ont échoué.

Mode opératoire

L'opération [Li.S.4] est conduite de la façon suivante. Sur LiBH_4 maintenu à -75°C , un grand excès d'ammoniac est condensé et le diborane, préparé séparément, est introduit bulle à bulle au sein de cette solution agitée magnétiquement. Lorsque l'addition de B_2H_6 est terminée, l'agitation est maintenue pendant plusieurs heures à -75°C et également lors du réchauffement ultérieur du vase collecteur jusqu'à évaporation de l'excès d'ammoniac liquide. A la fin de cette opération et également pour les opérations décrites ci-après, le solide ammoniacaté obtenu est recueilli à 0°C et conservé à -18°C en flacon bouché.

Dans l'opération [Li.S.5], deux liqueurs ammoniacales ont été préalablement préparées, l'une contenant LiBH_4 , l'autre B_2H_6 . Par siphonnage en atmosphère confinée d'azote sec, ces deux liqueurs sont réunies dans le vase réactionnel dont le contenu est alors agité plusieurs heures à -75°C . Le réchauffement jusqu'à 0°C et le recueillement du produit final sont effectués de façon analogue à l'opération [Li.S.4].

Enfin les opérations [Li.S.6 et 7] ont été menées de la façon suivante. Sur le borohydrure de lithium maintenu à -195°C , le diborane est d'abord condensé puis immédiatement après et à cette même température, l'ammoniac est admis dans le vase réactionnel. Ce dernier est alors réchauffé lentement et son contenu agité plusieurs heures à -75°C . La fin de l'opération est identique aux précédentes.

Observations expérimentales

L'ammoniacate obtenu dans l'opération [Li.S.4] est un solide blanc, déliquescent, semblable à l'ammoniacate du borohydrure de lithium "normal" $\text{LiBH}_4 \cdot 4\text{NH}_3$. Au contraire les composés ammoniacatés préparés lors des opérations [Li.S.5, 6 et 7] se présentent sous forme de liquides très visqueux, incolores, dont la surface est crevée par des bulles de gaz ammoniac. Ils peuvent être mani-

pulés à l'air sans risque d'explosion. Rapidement déliquescents, ils donnent lieu au cours des transvasements à la formation de mousses.

Ces ammoniacates présentent d'autre part une propriété tout à fait originale. Déposés en très faible quantité sur du papier "Kleenex", ils explosent spontanément au bout d'une à deux minutes et brûlent avec la flamme verte caractéristique du bore. Aucun des autres ammoniacates préparés jusqu'à présent au cours de ce travail, ne possède cette réactivité.

L'observation au microscope de ces composés met en évidence leur caractère non cristallisé, sans révéler d'hétérogénéités comme par exemple la présence de particules d'ammoniacate solide de borohydrure de lithium. Enfin leur stockage à -18°C en flacon bouché semble éviter toute évolution et conserve intactes leurs propriétés.

Déterminations analytiques

Les teneurs en hydrogène, ammoniac et bore d'une part, en lithium d'autre part, sont établies sur deux prélèvements distincts effectués simultanément.

L'hydrolyse par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N se révèle satisfaisante pour l'ammoniacate de l'opération [Li.S.4]. En effet la somme des proportions pondérales de lithium, hydrogène, ammoniac et bore est voisine de 100.

Il n'en va pas de même de l'hydrolyse des ammoniacates des opérations [Li.S.5, 6 et 7]. L'attaque par HCl dilué n'est pas suffisante pour solubiliser ces composés et la somme des proportions pondérales est nettement inférieure à 100 (trouvée : entre 75 et 90 %). Parmi toutes les méthodes essayées (eau distillée, HCl 0,1 N, HCl 5 N), c'est l'hydrolyse par HCl 5 N qui a permis d'obtenir les meilleurs résultats car la somme des pourcentages en H_2 , NH_3 , B et Li ainsi obtenus est voisine de 100 %. Le mode opératoire est le suivant.

Un ballon de 250 ml est surmonté d'un réfrigérant par le sommet duquel se font, d'une part l'addition du réactif d'hydrolyse (HCl 5 N) au moyen d'une ampoule à brome, d'autre part la mise en communication avec la burette à gaz décrite antérieurement et permettant la mesure du volume d'hydrogène produit. Dans ce ballon contenant 25 ml d'eau distillée, le prélèvement de l'ammoniacate est introduit rapidement de façon à ne pas fausser l'analyse par perte d'hydrogène. L'acide chlorhydrique 5 N (environ 5 ml) est alors ajouté goutte à goutte et le contenu du vase d'hydrolyse, agité magnétiquement durant toute la durée de l'opération, est chauffé doucement jusqu'à 50°C . Le volume d'hydrogène dégagé est mesuré après refroidissement à température ambiante et maintien de l'agitation pendant 5 heures.

L'hydrolysats est ensuite traité par un net excès de soude concentrée, jusqu'à un pH très basique. L'ammoniac est alors déplacé de cette solution et dosé

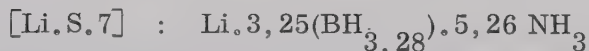
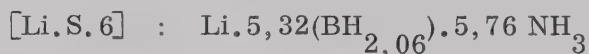
par retour dans une solution titrée d'acide sulfurique. La teneur en bore est établie par dosage de l'acide borique selon la méthode décrite antérieurement (cf. chapitre III).

Les résultats des analyses ainsi effectuées sont mentionnés dans le tableau XIX de la page suivante. Les sommes des pourcentages notées entre parenthèses correspondent aux dosages dans lesquels les teneurs en ammoniac, ou ammoniac et hydrogène, n'ont pas pu être établies expérimentalement. Les chiffres alors indiqués représentent la limite supérieure de la somme des pourcentages des différents éléments (H_2 , NH_3 , B et Li) et sont calculés en prenant comme teneurs pondérales d'ammoniac et d'hydrogène, les valeurs maximales trouvées lors des autres dosages. Pour les opérations [Li.S.5 et 6], ces pourcentages maxima sont respectivement 59,9 et 55,7 % pour l'ammoniac, 6,8 et 6,3 % pour l'hydrogène.

Les résultats soulignés dans le tableau XIX correspondent à un mode optimum d'hydrolyse des ammoniacates ($\Sigma \% \approx 100$).

Examen des résultats analytiques

L'examen du tableau XIX montre que si la surborohydrogénation du borohydrure de lithium a échoué dans le cas de l'opération [Li.S.4] qui a conduit à l'obtention d'un ammoniacate du borohydrure "normal" $LiBH_4 \cdot xNH_3$ plus ou moins dégradé (NH_3/Li , B/Li et H/Li faibles), elle a par contre été menée à bien lors des opérations [Li.S.5, 6 et 7]. Les dosages effectués sur les ammoniacates obtenus dans ces trois opérations, pour un mode d'hydrolyse optimum, permettent d'attribuer respectivement à ces composés les formules :



D'autre part, l'analyse de l'ammoniacate résultant de l'opération [Li.S.7], deux mois après sa préparation (prélèvement n° 2), met en évidence une évolution au cours du temps de ce produit conservé en flacon bouché à $-18^\circ C$. Cette évolution s'accompagne d'une perte d'hydrogène et d'ammoniac comme le montrent les rapports NH_3/Li et H/B qui passent respectivement de 5,26 à 2,36 et de 3,28 à 2,38. Par contre le rapport B/Li reste pratiquement inchangé. Pendant le même temps, le volume d'hydrogène actif a augmenté passant de 1 674 à 2 014 cm^3/g , ce qui s'explique aisément par le fait que la perte d'ammoniac est comparativement beaucoup plus importante que celle de l'hydrogène et que par conséquent, le poids moléculaire de l'ammoniacate diminue dans un rapport nettement supérieur à la diminution de la teneur en hydrogène.

TABLEAU XIX

Opérations	Prélèvements	mode d'hydrolyse	NH ₃ /Li	B/Li	H/B	Volume d'hydrogène actif en cm ³ /g	Σ %
[Li.S. 4]	1	HCl 0,1 N	<u>3,06</u>	<u>0,79</u>	<u>3,65</u>	<u>1 019</u>	<u>100,86</u>
	2	HCl 0,1 N	<u>3,14</u>	<u>0,83</u>	<u>3,24</u>	<u>958</u>	<u>103,53</u>
[Li.S. 5]	1	HCl 0,1 N	6,35	2,60	3,31	1 066	84,7
	2	HCl 0,1 N	6,34	2,70	3,34	1 123	85,5
	3	HCl 0,1 N	6,14	2,44	3,57	1 083	81,9
	4	HCl 0,1 N	5,19	2,83	3,11	1 093	75,28
	5	H ₂ O distillée	-	2,22	-	-	(84,0)
	6	HCl 1 N	-	3,21	3,00	1 120	(87,1)
	7	HCl 1 N sur l'ammo- niacate dans C ₆ H ₅ CH ₃	-	2,84	4,29	1 516	(87,8)
	8	HCl 5 N sur l'ammo- niacate dans la paraf- fine liquide.	-	3,21	3,00	1 199	(88,7)
	9	HCl 5 N sur l'ammo- niacate dans l'eau dis- tillée.	<u>6,35</u>	<u>3,46</u>	<u>3,56</u>	<u>1 251</u>	<u>97,90</u>
[Li.S. 6]	1	HCl 0,1 N	5,66	2,72	3,00	1 208	81,0
	2	CH ₃ OH	-	3,94	-	-	(90,8)
	3	CH ₃ OH	-	3,35	-	-	(87,1)
	4	CF ₃ COOH + H ₂ O ₂	-	3,86	-	-	(90,4)
	5	NaOH + H ₂ O ₂	-	4,19	-	-	(92,4)
	6	HCl 1 N	-	2,72	2,98	1 041	(85,0)
	7	HCl 1 N	-	2,77	3,19	1 138	(85,7)
	8	HCl 1 N sur l'ammo- niacate dans C ₆ H ₅ CH ₃	-	2,72	3,80	1 327	(86,2)
	9	HCl 5 N sur l'ammo- niacate dans la paraf- fine liquide.	-	3,95	2,75	1 399	(94,4)
	10	HCl 5 N sur l'ammo- niacate dans l'eau dis- tillée.	<u>5,76</u>	<u>5,32</u>	<u>2,06</u>	<u>1 400</u>	<u>99,2</u>
[Li.S.7]	1 ^(a)	HCl 5 N sur l'ammo- niacate.	<u>5,26</u>	<u>3,25</u>	<u>3,28</u>	<u>1 674</u>	<u>99,8</u>
	2 ^(b)	HCl 5 N sur l'ammo- niacate.	<u>2,36</u>	<u>3,43</u>	<u>2,39</u>	<u>2 014</u>	<u>101,5</u>

(a) : Immédiatement après préparation.

(b) : Deux mois après préparation.

Il reste cependant à examiner si le composé ammoniacaté finalement obtenu est bien effectivement l'ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné par fixation chimique de groupements BH_3 et non un mélange physique des deux ammoniacates du borohydrure de lithium d'une part, du diborane d'autre part. Ce problème, qui fait l'objet du chapitre suivant, nécessite une étude comparative des propriétés de ces différents composés.

2/ Etude de la surborohydrogénation du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium

Dans ce cas comme dans celui du borohydrure de lithium, la tentative de surborohydrogénation de $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ par action directe du diborane à basse température, a échoué (cf. Op. [Li, Al, S. 1]). Cette étude a donc été reprise en utilisant l'ammoniac liquide comme milieu réactionnel.

Le mode opératoire suivi dans l'opération [Li, Al, S. 2] est identique à celui des opérations [Li, S. 6 et 7] décrites antérieurement. Ce processus apparaît en effet comme étant le plus facile à mettre en oeuvre et permet d'obtenir les meilleurs résultats. Le vase réactionnel contient alors dans le cas présent, avant condensation du diborane et de l'ammoniac à -195°C , non plus LiBH_4 mais le borohydrure mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ initialement préparé. Après agitation plusieurs heures à -75°C du mélange B_2H_6 - $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ au sein de l'ammoniac liquide et réchauffement jusqu'à 0°C , le composé ammoniacaté ainsi obtenu est recueilli à cette température et conservé en flacon bouché à -18°C .

Cet ammoniacate présente un aspect et une réactivité très proches de ceux des ammoniacates du borohydrure de lithium surborohydrogéné, préparés dans les opérations [Li, S. 5, 6 et 7].

C'est un liquide visqueux, incolore, à forte odeur d'ammoniac et ne domant lieu à aucune réaction violente au contact de l'air lors de ses transvasements. Disposé en faible quantité sur du papier "Kleenex", il explose spontanément au bout d'une à deux minutes et brûle avec la flamme verte caractéristique du bore. Cette dernière propriété est cependant moins marquée que dans le cas de l'ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné.

Déterminations analytiques

Lors de chaque analyse, deux prélèvements distincts sont effectués simultanément. Sur le premier, hydrolysé par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N (méthode la plus satisfaisante dans ce cas), les teneurs en hydrogène, ammoniac, bore et aluminium sont déterminées selon le processus décrit dans le chapitre III. Le lithium est dosé par photométrie de flamme sur le deuxième prélèvement.

Les résultats des analyses sont rapportés dans le tableau XX ci-après. Les chiffres notés entre parenthèses correspondent à des analyses dans lesquelles l'aluminium n'a pas pu être dosé correctement à cause d'une dérive importante du potentiel d'électrode et ne sont donnés qu'à titre indicatif.

TABLEAU XX

Prélèvements	H/Al	NH ₃ /Al	B/Al	Li/Al	B/Li	Volume d'hydrogène actif en cm ³ /g	Σ %
1	18,97	13,33	6,28	1,70	3,70	1 126	99,3
2	22,53	17,66	6,67	1,85	3,59	1 092	100,1
3	21,58	17,44	6,90	1,78	3,92	1 049	99,9
4	(14,75)	(11,22)	(4,49)	(1,24)	3,60	1 071	(100 0)
5	(8,10)	(6,06)	(2,55)	(0,62)	4,12	1 093	(108,2)
6	(19,85)	(10,25)	(4,18)	(1,04)	4,00	1 105	(99,3)
7	-	-	7,52	1,87	4,01	-	-
8	23,34	17,00	6,96	1,78	3,90	1 115	97,0

L'examen de ce tableau conduit à attribuer au composé obtenu dans l'opération [Li, Al, S. 2], la formule brute :



L'excès de lithium trouvé (Li/Al = 1,82) par rapport à la composition du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium (Li/Al = 1) provient de l'excès initial de LiBH₄ par rapport à la quantité de borohydrure d'aluminium distillé.

D'autre part, la teneur en bore de la substance (B/Al ≈ 6,9) est très supérieure à celle résultant du mélange des deux borohydrures dans la proportion indiquée par le rapport Li/Al = 1,82. Dans ce mélange en effet, qui peut s'écrire LiAl(BH₄)₄ + 0,82 LiBH₄, le rapport B/Al est égal à 4,82.

Il apparaît donc que la surborohydrogénation du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium par action du diborane dans l'ammoniac liquide, a réussi. Il reste cependant à déterminer si le composé ammoniacaté obtenu résulte bien de la surborohydrogénation chimique du borohydrure mixte LiAl(BH₄)₄ ou du borohydrure LiBH₄ introduit en excès, et non d'un mélange purement physique des ammoniacates de ces borohydrures d'une part, du diborane d'autre part. Ce problème est discuté dans le chapitre suivant.

3/ Etude de la surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium

Lors des opérations rapportées antérieurement, l'action directe du diborane liquide sur le borohydrure d'aluminium a permis de mettre en évidence une clathration de B_2H_6 dans le réseau solide de $Al(BH_4)_3$, suivie d'une solubilisation partielle du diborane dans le borohydrure d'aluminium liquide. L'action de l'ammoniac sur cette solution conduit alors concurremment à l'obtention des ammoniacates de ces deux composés.

Il nous a paru intéressant de mettre en présence dans l'opération [Al.S.14], le borohydrure d'aluminium avec le diborane au sein de l'ammoniac liquide en opérant d'une façon analogue aux opérations [Li.S.6 et 7]. Le composé ammoniacaté ainsi obtenu, recueilli à $0^\circ C$ et conservé à $-18^\circ C$, est un solide blanc très légèrement pâteux, à forte odeur d'ammoniac, non déliquescent. L'inflammation spontanée sur papier "Kleenex" n'a été constatée qu'une seule fois, lors de son recueillement en fin d'opération.

Cet ammoniacate diffère donc de l'ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné (opérations [Li.S.5, 6 et 7]), par son aspect physique, beaucoup plus proche d'un solide que d'un liquide pâteux, et par sa réactivité très peu marquée sur papier "Kleenex".

Déterminations analytiques

Dans le cas de chaque dosage, dont les résultats figurent dans le tableau XXI ci-après, le mode d'hydrolyse est précisé. La méthode finalement retenue est celle qui consiste à traiter le prélèvement d'ammoniacate par un excès d'acide chlorhydrique 0,1 N et de chauffer cette solution vers $50^\circ C$. Après refroidissement, l'agitation est maintenue pendant quelques heures.

TABLEAU XXI

Prélèvements	Mode d'hydrolyse	H/Al	NH_3 /Al	B/Al	Volumed'hydrogène actif en cm^3/g	Σ %
1	HCl 0,1 N	10,24	5,83	3,53	1 314	100,0
2	"	15,14	8,66	5,27	1 376	100,2
3	"	13,69	7,89	4,67	1 361	98,9
4	HCl 5 N et chauffage	14,37	-	4,86	1 358	-
5	HCl 0,1 N et chauffage	13,92	7,85	4,94	1 369	99,8
6	"	15,09	8,53	5,46	1 373	101,2
7	"	14,15	8,36	4,60	1 350	99,4

Les résultats de ces dosages montrent que les teneurs en hydrogène, ammoniac et bore rapportées à la teneur en aluminium et exprimées par les rapports H/Al , NH_3/Al et B/Al , varient d'un prélèvement à l'autre. L'ammoniacate résultant de l'opération [Al.S.14] est donc hétérogène. L'étude de ce composé est reprise au chapitre VI.

4/ Conclusions sur la surborohydrogénation des borohydrures de lithium, d'aluminium et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium par action du diborane dans l'ammoniac liquide

Les deux méthodes précédemment tentées pour surborohydrogéner les borohydrures $LiBH_4$, $Al(BH_4)_3$ et $LiAl(BH_4)_4$, à savoir l'utilisation d'un excès de réactif $LiBH_4$ dans les préparations du borohydrure d'aluminium et du diborane, et l'action directe de B_2H_6 liquide sur les borohydrures solides, avaient uniquement permis de mettre en évidence le processus de surborohydrogénation physique de $Al(BH_4)_3$. Aucun résultat positif n'avait en effet été obtenu en ce qui concerne $LiBH_4$ et $LiAl(BH_4)_4$.

L'utilisation de l'ammoniac liquide comme solvant réactionnel dans l'action du diborane sur les borohydrures précédemment cités, a par contre permis d'obtenir des résultats intéressants. Dans le cas du borohydrure de lithium, le composé ammoniacaté obtenu possède un rapport B/Li très supérieur à 1 (valeur de ce rapport pour $LiBH_4$ normal), et son aspect physique ainsi que sa réactivité à l'air sur du papier "Kleenex" sont des propriétés tout à fait originales, jamais encore constatées pour les ammoniacates synthétisés au cours de ce travail. Il est cependant impossible de conclure de façon certaine à une surborohydrogénation chimique du borohydrure de lithium, sans un examen approfondi des propriétés de ces composés. Il pourrait en effet s'agir d'un mélange physique des ammoniacates de $LiBH_4$ et de B_2H_6 , correspondant par exemple à un eutectique. L'étude de ce problème fait l'objet du chapitre suivant.

En ce qui concerne le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, le composé ammoniacaté obtenu présente des propriétés analogues à celles de l'ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné, avec cependant une réactivité moins marquée sur le papier "Kleenex". Il présente d'autre part un rapport B/Al très supérieur à celui de l'ammoniacate $LiAl(BH_4)_4 \cdot xNH_3$ ($B/Al = 4$). La surborohydrogénation du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, considérée du point de vue analytique (examen du rapport B/Al), a donc réussi mais sa nature reste à déterminer.

Enfin, dans le cas du borohydrure d'aluminium, l'action du diborane au sein de l'ammoniac liquide conduit à un composé ne présentant que très faiblement

les propriétés trouvées dans l'étude de ces deux borohydrures précédents. Il est en effet beaucoup plus proche de l'état solide -il n'est que très légèrement pâteux- et l'inflammation spontanée à l'air sur du papier "Kleenex" n'a été constatée qu'une seule fois. D'autre part le rapport B/Al de l'ammoniacate obtenu est supérieur à 3, mais varie d'un prélèvement à l'autre (valeurs extrêmes trouvées : 3,53 et 5,46). Il faut donc en conclure que ce composé ammoniacaté est hétérogène.

CHAPITRE VI

PROPRIETES DES AMMONIACATES SYNTHETISES - DISCUSSION DE LA NATURE DE LA SURBOROHYDROGENATION

Nous avons signalé antérieurement l'absence quasi totale de renseignements bibliographiques sur les ammoniacates des borohydrures "normaux" et le caractère de nouveauté que revêtent nos recherches sur la surborohydrogénation de ces composés. Ces deux raisons, auxquelles s'ajoute la très grande complexité de la chimie des hydrures de bore, rendent particulièrement délicate l'exploitation des propriétés des composés ammoniacatés qui font l'objet de ce travail. Une grande prudence s'impose donc lors de l'interprétation des résultats, en particulier des spectres d'absorption I.R. et des diagrammes de microcalorimétrie.

Notre but essentiel, dans l'étude de ces propriétés, est la détermination du processus de surborohydrogénation des borohydrures d'aluminium, de lithium, et mixte de lithium et d'aluminium. En effet, l'examen qualitatif des propriétés comparées des ammoniacates du diborane et des borohydrures "normaux" d'une part, de l'ammoniacate de ces borohydrures surborohydrogénés d'autre part, doit permettre d'établir si ces derniers résultent bien d'une fixation chimique de groupements BH_3 et non simplement d'un mélange des deux ammoniacates du diborane et du borohydrure "normal".

Pour la clarté de l'exposé, ce chapitre a été divisé en sept parties. Les deux premières sont consacrées, l'une à la description des techniques utilisées, l'autre à l'attribution possible des bandes d'absorption I.R. caractéristiques des ammoniacates étudiés. Dans les quatre parties suivantes, sont discutées successivement les propriétés des composés ammoniacatés dérivant :

- 1 - du diborane B_2H_6
- 2 - du borohydrure de lithium LiBH_4

3 - du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$,

4 - du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$.

Enfin, la dernière partie traite de l'analyse thermogravimétrique de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium sous pression réduite et en présence d'oxygène.

D'autre part, pour simplifier l'écriture, nous utilisons des notations abrégées dont la liste figure en tête de chaque série de composés. La première lettre ou le premier groupe de lettres rappelle cette série (B désigne le diborane, Li, Al et LiAl respectivement les borohydrures de lithium, d'aluminium et le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium). Le symbole N signifie qu'il s'agit de l'ammoniacate correspondant tandis que la lettre S désigne la tentative de surborohydrogénation. Ainsi par exemple, l'ammoniacate du diborane sera noté BN, celui du borohydrure de lithium surborohydrogéné par action du diborane dans l'ammoniac liquide, $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$.

Lorsqu'il s'agira de l'étude des résidus de microcalorimétrie dans l'oxygène ou des solides résultant de l'action du tétrahydrofurane, la notation symbolique de l'ammoniacate considéré sera suivie des abréviations " $\mu\text{cal.O}_2$ " ou "THF" placées entre parenthèses.

I - TECHNIQUES UTILISEES DANS L'ETUDE DES PROPRIETES DES AMMONIACATES SYNTHETISES

Chacun des ammoniacates dont la préparation, l'aspect physique et les analyses quantitatives ont été rapportés dans les chapitres précédents, a fait l'objet d'une étude systématique par diffraction X, spectrophotométrie d'absorption I.R., microcalorimétrie, action de divers solvants et en particulier du tétrahydrofurane (THF). Une étude analogue a été conduite sur des composés obtenus par simple mélange à température ordinaire, en proportions sensiblement égales, de l'ammoniacate du diborane d'une part, de l'un des deux ammoniacates $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$ ou $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot x\text{NH}_3$ d'autre part. L'examen comparatif des résultats ainsi obtenus doit permettre de déterminer la nature de la surborohydrogénation de ces borohydrures.

Diffraction X

L'appareil utilisé est le générateur pour diffraction de rayons X à courant continu filtré PHILIPS PW 1 009. Les diagrammes de poudres DEBYE-SCHERRER ont été obtenus en utilisant la radiation $\text{K}\alpha$ du cuivre avec filtre de

nickel. Les solides étudiés dans ce travail étaient disposés en tubes de Lindemann scellés après introduction de l'échantillon. Cette manipulation était effectuée en boîte à gants pour les composés hygroscopiques.

Signalons d'autre part les temps de pose relativement grands (entre 15 et 20 heures) que nous avons dû adopter dans la plupart des cas, pour obtenir des diagrammes de diffraction X suffisamment nets.

Spectrophotométrie d'absorption I.R.

Les spectres d'absorption I.R. des différents composés étudiés ont été enregistrés entre 5 000 et 667 cm^{-1} (2 à 15 μ). Nous avons utilisé pour cela le spectrophotomètre BECKMAN IR 4, linéaire en longueurs d'onde, à double monochromateur (prismes NaCl).

Le bromure de potassium utilisé pour la fabrication des pastilles est le produit MERCK "pour analyse spectrale", préalablement étuvé et conservé dans un dessiccateur à vide. Tous les ammoniacates ont été pastillés à la même concentration afin de permettre une étude comparative. Le mélange KBr (environ 300 mg) -substance à analyser, soigneusement broyé et homogénéisé, est placé dans la matrice et dégazé sous vide dix minutes. Il est alors comprimé très progressivement jusqu'à 13 tonnes. L'absorption due à la pastille dans le faisceau de mesure, en dehors des bandes d'absorption du produit lui-même, est compensée grâce à un atténuateur réglable R. I. I. C. AT/02 disposé sur le faisceau de référence. Les différents paramètres (gain, ouverture de fente, période affichée, vitesse de déroulement des longueurs d'onde) ont été calculés pour obtenir des conditions comparables d'enregistrement des spectres.

Microcalorimétrie

L'appareil utilisé est le microcalorimètre différentiel DSC 1, qui conduit à l'enregistrement de diagrammes dans lesquels l'aire des pics obtenus est directement proportionnelle aux quantités d'énergie mises en jeu lors des changements d'état ou des réactions étudiés.

Ce calorimètre fonctionne selon un principe original développé par la Société PERKIN-ELMER. Au lieu d'enregistrer les différences de température entre l'échantillon, qui libère ou absorbe de l'énergie par changement d'état ou par réactions chimiques, et une substance inerte utilisée comme référence -ce qui est le cas des appareils d'analyse thermique différentielle-, il mesure la différence d'énergie électrique nécessaire pour maintenir échantillon et référence à la même température. Pour cela, il comporte deux circuits électroniques distincts (fig. 13), l'un contrôlant la température moyenne de l'échantillon et de la référence, et l'autre qui maintient identiques les températures dans l'échantillon et dans la référence.

Dans le premier circuit, un programme délivre un signal électrique proportionnel à la température moyenne désirée. Ce signal est comparé à ceux reçus des thermomètres à résistance de platine placés dans la tête de l'appareil et le signal résultant est amplifié. Si la température programmée est supérieure à la température moyenne des logements échantillon et référence, une puissance électrique plus grande est alors fournie aux éléments chauffants, situés au niveau de ces logements. Dans le cas contraire, la puissance électrique délivrée devient plus faible.

Dans le second circuit, les signaux traduisant les températures de l'échantillon et de la référence sont envoyés dans un circuit comparateur qui détermine quelle est, parmi ces deux températures, la plus élevée. L'amplificateur de sortie commande les variations de puissance électrique fournie à l'échantillon et à la référence (augmentation de la puissance fournie à celui dont la température est la plus basse, diminution de l'autre) afin d'ajuster les deux températures à la même valeur. Après amplification, le signal provenant du programme de température moyenne est enregistré en abscisse, celui délivré par le circuit comparateur en ordonnée.

Cet appareil est équipé de 8 programmes, tous linéaires, de montée ou descente en température (de 0,5 à 64°C/mn) et de cinq gammes de sensibilité (de 32 à 2 millicalories/seconde pour un déplacement de la plume correspondant à la moitié de l'échelle totale) permettant de modifier les conditions d'enregistrement en cours de travail tout en gardant le même poids d'échantillon. Couvrant une gamme de températures allant de - 100 à + 500°C et un domaine de pressions de 10 torrs à 2 atmosphères, il permet de travailler en atmosphère inerte ou réactive, avec possibilité d'analyser les gaz à la sortie grâce à la cellule de conductivité thermique montée en série.

La substance à étudier est pesée (quelques mg) et placée dans une capsule en aluminium occupant le logement échantillon dans la tête de l'analyseur. Nous avons étudié les ammoniacates du diborane et des borohydrures entre 20 et 500°C, en atmosphère d'oxygène et en capsules serties. Dans ce dernier cas, un petit couvercle en aluminium recouvre la capsule contenant le produit et le sertissage est effectué au moyen d'une presse spécialement conçue à cet effet. Le logement référence est occupé par une capsule vide, ouverte ou sertie selon la disposition de l'échantillon.

Les diagrammes rapportés dans ce chapitre ont été obtenus en température croissante et nous avons observé dans tous les cas que les phénomènes thermiques auxquels donnent lieu les ammoniacates lors de leur chauffage, sont irréversibles.

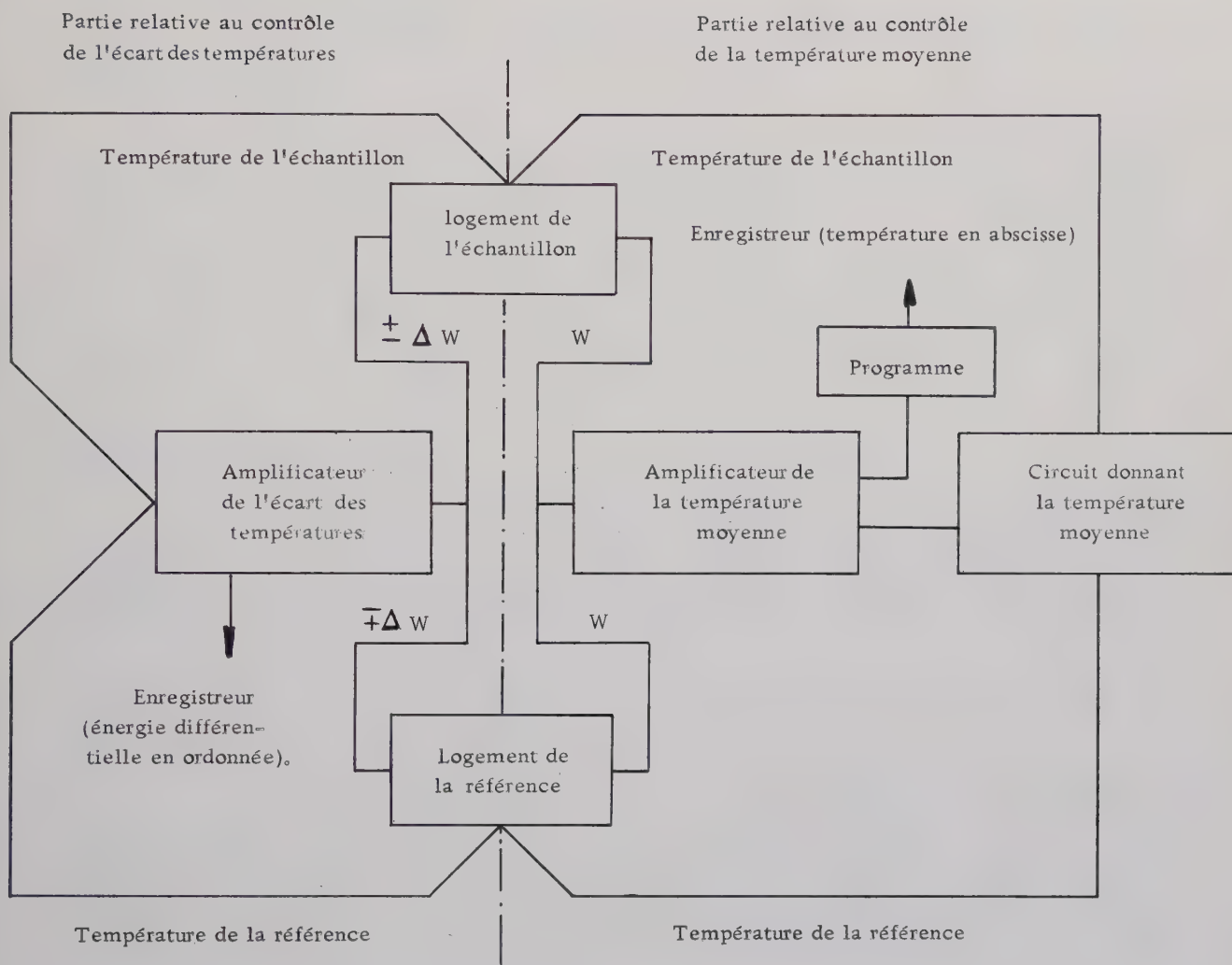


Figure 13 : Schéma du principe de fonctionnement du microcalorimètre DSC 1.

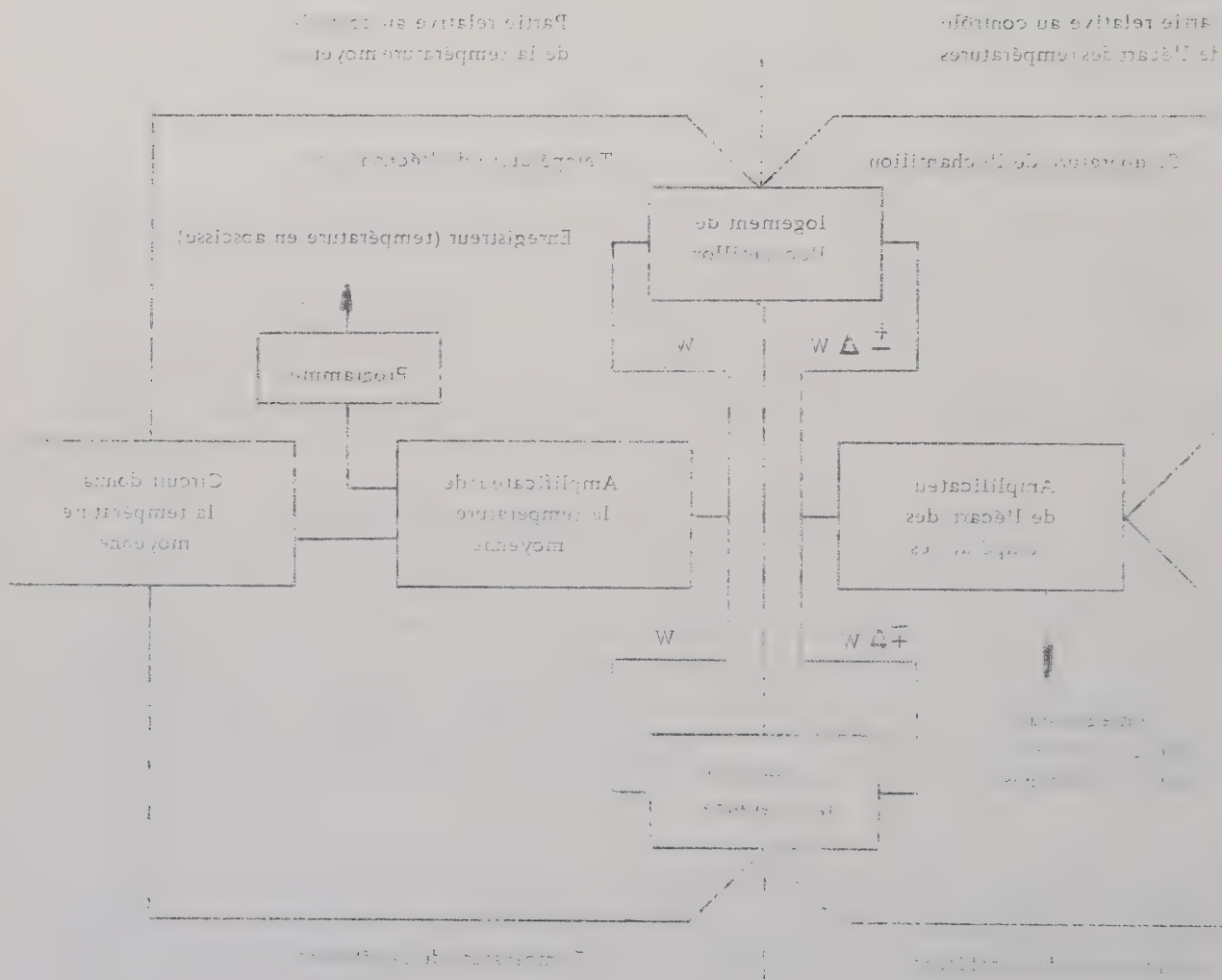


Schéma de principe du système de contrôle de la température de la chambre.

Pour calibrer ce microcalorimètre, des échantillons de poids connu d'indium ($F = 156,73^{\circ}\text{C}$) d'étain ($232,03^{\circ}\text{C}$) et de plomb ($327,55^{\circ}\text{C}$) ont été utilisés.

Analyse thermogravimétrique

Pour compléter l'étude microcalorimétrique dans le cas de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium, nous avons procédé à l'analyse de ce composé par thermogravimétrie.

L'appareil utilisé est une thermobalance type Mac Bain avec ressort en quartz (fig. 14). Le corps de la balance est muni d'une jaquette permettant la régulation de la température par circulation d'un fluide thermostatisé (méthanol ou eau) entre 0 et 80°C . Un four adaptable permet d'atteindre 400°C . La température à la hauteur de la nacelle est enregistrée grâce à un thermocouple relié à un potentiomètre. Enfin un dispositif d'introduction et de sortie de gaz permet de travailler en atmosphère inerte après purge de l'appareil, sous vide, ou bien encore sous très faible courant d'oxygène. Les lectures sont effectuées au cathétomètre.

Action du tétrahydrofurane

En étudiant le comportement de l'ammoniacate du borohydrure de lithium dans divers solvants (eau, éther, dioxane, diglyme, tétrahydrofurane, heptane), nous avons remarqué que ce composé donne lieu dans le tétrahydrofurane à un dégagement gazeux important et qu'après chauffage de la solution, cette dernière initialement limpide laisse déposer un précipité. Après filtration, le solide ainsi obtenu exposé à l'air devient vert, puis bleu, pour prendre finalement une teinte gris-brun. Aussi avons-nous décidé d'examiner de façon systématique l'action du tétrahydrofurane sur les ammoniacates synthétisés dans ce travail.

Le mode opératoire est le suivant. Le prélèvement d'ammoniacate est pesé (quelques dizaines de mg) et placé dans un ballon de 250 ml surmonté d'un réfrigérant et contenant 100 ml de tétrahydrofurane. La solution est alors agitée magnétiquement d'abord à froid puis à chaud vers 50°C durant 24 heures. Le précipité obtenu plusieurs heures après arrêt de l'agitation, est filtré et séché à l'étuve vers 60°C , puis étudié dans le cas de chaque ammoniacate par diffraction X et spectrophotométrie d'absorption I.R.

II - GENERALITES CONCERNANT L'ETUDE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION I.R. DES AMMONIACATES SYNTHETISES

Les spectres d'absorption I.R. des ammoniacates faisant l'objet de ce travail sont rapportés dans les paragraphes suivants, lors de l'étude des propriétés

de ces composés. Cependant, pour une meilleure compréhension de cet exposé, il est intéressant d'examiner dès à présent les bandes d'absorption caractéristiques des ammoniacates dans la région $5\,000\text{--}1\,330\text{ cm}^{-1}$. L'extrême complexité de ces molécules rend très difficile le dépouillement des spectres obtenus et seuls les résultats ayant paru les plus plausibles sont rapportés, sous réserve d'une étude ultérieure approfondie de la structure de ces molécules.

Les quatre types principaux de liaisons susceptibles d'intervenir dans les composés ammoniacatés envisagés sont examinés successivement. Ce sont, d'une part les liaisons N-H et B-H, d'autre part la liaison de coordinence $\text{N} \rightarrow \text{B}$ et la liaison hydrogène. Par ailleurs, les essais de microcalorimétrie et de thermogravimétrie effectués en présence d'oxygène sur les ammoniacates synthétisés mettent en évidence l'oxydation de ces derniers. Il est donc intéressant d'étudier l'absorption de la liaison B-O.

Liaison N-H

Les vibrations de valence NH se situent généralement vers $3\,500\text{ cm}^{-1}$. Cependant l'établissement de liaisons hydrogène abaissent cette fréquence. Dans les ammoniacates, les vibrations de valence NH apparaîtront donc dans la région $3\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$, à une fréquence d'autant plus basse que l'association de ce groupement sera plus importante. C'est ainsi par exemple que dans l'ammoniacate du borohydrure de lithium, cette vibration absorbe vers $3\,450\text{ cm}^{-1}$ alors que dans les ammoniacates du diborane et du borohydrure d'aluminium, l'absorption a lieu à $3\,270\text{ cm}^{-1}$.

La vibration de déformation NH se traduit par une bande d'absorption vers $1\,620\text{ cm}^{-1}$.

Liaison B-H

Le problème est ici beaucoup plus complexe que dans le cas de la liaison N-H. D'une façon générale, il est possible d'attribuer les bandes d'absorption très intenses que présentent tous les composés ammoniacatés étudiés entre $2\,500$ et $2\,200\text{ cm}^{-1}$ d'une part, vers $1\,125\text{ cm}^{-1}$ d'autre part, respectivement aux vibrations de valence et de déformation BH.

Il est supposé que dans la région $2\,500\text{--}2\,200\text{ cm}^{-1}$, les différentes bandes d'absorption observées doivent résulter de trois types distincts de vibrations.

1/ Les pics à $2\,301$ et $2\,230\text{ cm}^{-1}$ communs aux spectres des ammoniacates du diborane et des borohydrures de lithium et d'aluminium, résultent certainement des vibrations de valence BH des groupements BH_3 .

2/ Le pic à $2\,380\text{ cm}^{-1}$ également commun aux trois spectres, correspond à la vibration BH de groupements BH_2 terminaux.

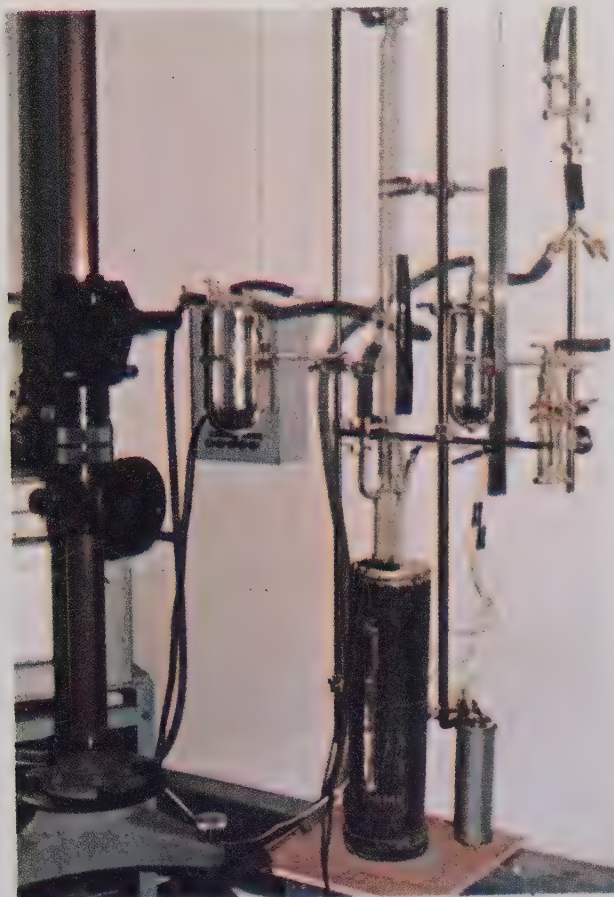


Figure 14

3/ Le pic à $2\,450\text{ cm}^{-1}$ présent de façon très nette dans le spectre de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium, pourrait provenir de la vibration BH de groupements BH_2 présentant un caractère double liaison.

Pour ces deux derniers types de vibrations (BH_2 terminaux et BH_2 à caractère double liaison), il ne semble pas douteux que le manque de résolution masque les vibrations symétriques associées qui ne se traduiraient ici que par un faible épaulement sur la bande à $2\,301\text{ cm}^{-1}$.

D'autre part, dans le cas de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium, apparaît un triplet vers $1\,200\text{ cm}^{-1}$ ($1\,211$, $1\,203$ et $1\,192\text{ cm}^{-1}$) que nous pensons pouvoir attribuer à la vibration BH_2 .

Liaison N-B

Ainsi qu'il a déjà été signalé, la formation des ammoniacates résulte certainement d'une fixation chimique de l'ammoniac sur les molécules du diborane et des borohydrures. Cette hypothèse est confirmée, dans le cas du borohydrure d'aluminium, par le fait que ce composé initialement liquide à température ordinaire conduit à l'obtention d'un composé ammoniacaté solide après action de l'ammoniac. Il semble donc plausible d'envisager l'établissement de liaisons de coordinence entre l'atome d'azote possédant un doublet libre et jouant le rôle de donneur, et l'atome de bore qui est ici l'accepteur.

La fréquence à laquelle apparaît la vibration BN, semble très controversée et varie selon les auteurs de 780 cm^{-1} à $1\,400\text{ cm}^{-1}$. Nous pensons, pour notre part, pouvoir attribuer à cette fréquence la valeur $1\,406\text{ cm}^{-1}$, nous basant pour cela sur la présence, dans tous les spectres de la série d'ammoniacates préparés, d'une bande très intense dans cette région.

Liaison hydrogène

Les fréquences de vibrations des ponts hydrogène dans les molécules borohydrogénées ont été rapportées au début de ce travail (cf. chapitre I). C'est ainsi que dans le diborane, les fréquences de vibration BH_2B se situent à $1\,990$ – $1\,850\text{ cm}^{-1}$ et $1\,604\text{ cm}^{-1}$ alors que dans le borohydrure d'aluminium, les vibrations des liaisons hydrogène entre le bore et l'aluminium sont observées à $2\,165$ – $1\,985\text{ cm}^{-1}$ et $1\,500\text{ cm}^{-1}$. En effet, quand la liaison du bore au métal devient plus ionique (ce qui est le cas des liaisons hydrogène entre le bore et l'aluminium), la fréquence de la vibration supérieure augmente (passant de $1\,860\text{ cm}^{-1}$ dans le diborane à $2\,031\text{ cm}^{-1}$ dans le borohydrure d'aluminium) tandis que la fréquence inférieure diminue (de $1\,604\text{ cm}^{-1}$ dans le premier composé à $1\,500\text{ cm}^{-1}$ dans le second).

Dans le cas de cette étude, il est plausible d'attribuer aux vibrations des liaisons hydrogène les fréquences $2\,340$ et $1\,570\text{ cm}^{-1}$ dans le cas de l'ammoniacate du diborane, et des fréquences voisines de $2\,450$ et $1\,360\text{ cm}^{-1}$ pour l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium. Le déplacement de ces fréquences par rapport à celles observées pour B_2H_6 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ non ammoniacatés pourrait s'expliquer par l'apport électronique au bore de la liaison de coordinence $\text{N} \rightarrow \text{B}$ entraînant ainsi une modification de la nature des liaisons hydrogène.

Liaison B-O

Les composés dont la structure fait intervenir la liaison B-O sont caractérisés par une bande d'absorption à $1\,380$ - $1\,310\text{ cm}^{-1}$, dont la fréquence élevée et la forte intensité sont dues au caractère de double liaison polaire de B-O ($\bar{\text{B}} = \overset{+}{\text{O}}-$). Cependant, lorsqu'en plus un atome d'azote présente une liaison de coordinence avec l'atome de bore lié à l'oxygène, l'absorption très intense de la vibration BN (vers $1\,400\text{ cm}^{-1}$) masque celle de la vibration B-O. D'autre part, comme le caractère polaire de la liaison B-O est fortement affaibli dans ces conditions, l'absorption due à cette liaison est fortement atténuée et sa mise en évidence par spectrophotométrie d'absorption I.R. devient problématique.

III - PROPRIETES DE L'AMMONIACATE DU DIBORANE

L'ammoniacate du diborane, qui provient de l'action de l'ammoniac sur le diborane à basse température, sera noté symboliquement BN. C'est un solide pâteux, à forte odeur d'ammoniac, qui donne lieu à la formation de mousses lors de ses transvasements. Les résultats des analyses effectuées sur divers prélèvements de ce composé, conduisent à lui attribuer la formule $(\text{BH}_3)_{54.2,25}(\text{NH}_3)_n$.

Etude spectrale

Le spectre d'absorption I.R. de l'ammoniacate du diborane est représenté sur la figure 15. L'étude de pastilles à différentes concentrations en BN a permis de préciser ce spectre entre $4\,000$ et $2\,200\text{ cm}^{-1}$. L'attribution des bandes d'absorption présentées par ce composé est la suivante : vibrations de valence et de déformation NH à $3\,250$ et $1\,620\text{ cm}^{-1}$, vibrations de valence et de déformation BH à $2\,450$ - $2\,200\text{ cm}^{-1}$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$, liaison $\text{N} \rightarrow \text{B}$ à $1\,406\text{ cm}^{-1}$ et liaisons hydrogène vers $2\,340$ et $1\,570\text{ cm}^{-1}$.

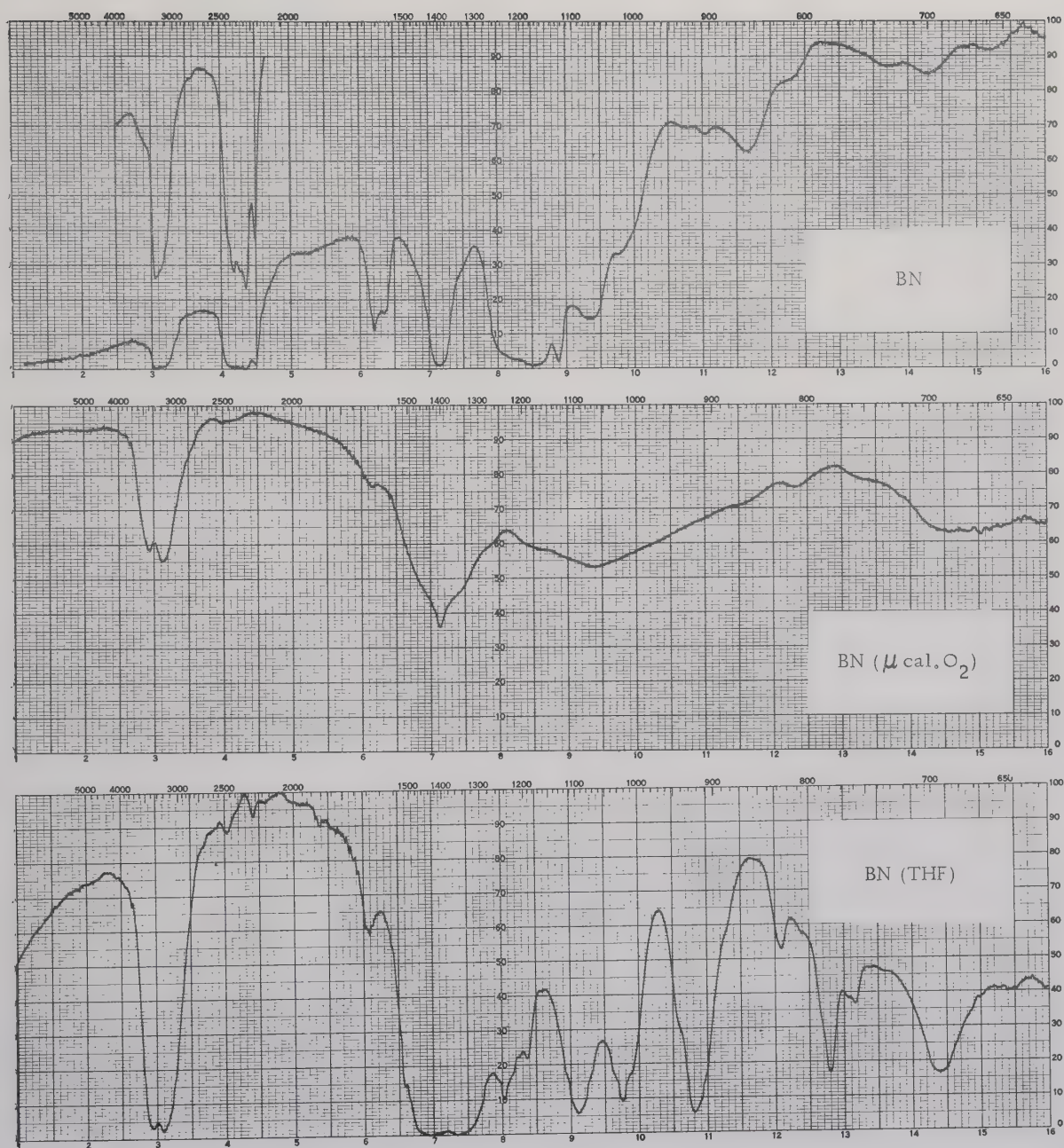


Figure 15

Microcalorimétrie

1/ Diagramme

L'étude microcalorimétrique de BN en capsule sertie ne donne aucun résultat net. Au contraire, le diagramme obtenu en atmosphère d'oxygène (fig. 16) met en évidence des phénomènes exothermiques, se traduisant par deux pics à 34 et 81°C, et deux vagues à 123°C et à 187°C. Ces phénomènes constatés uniquement en présence d'oxygène résultent certainement d'une dégradation de l'ammoniacate du diborane, s'accompagnant de réactions d'oxydation de ce composé. L'examen du résidu solide obtenu (aspect physique, spectrophotométrie d'absorption I. R.) confirme cette explication.

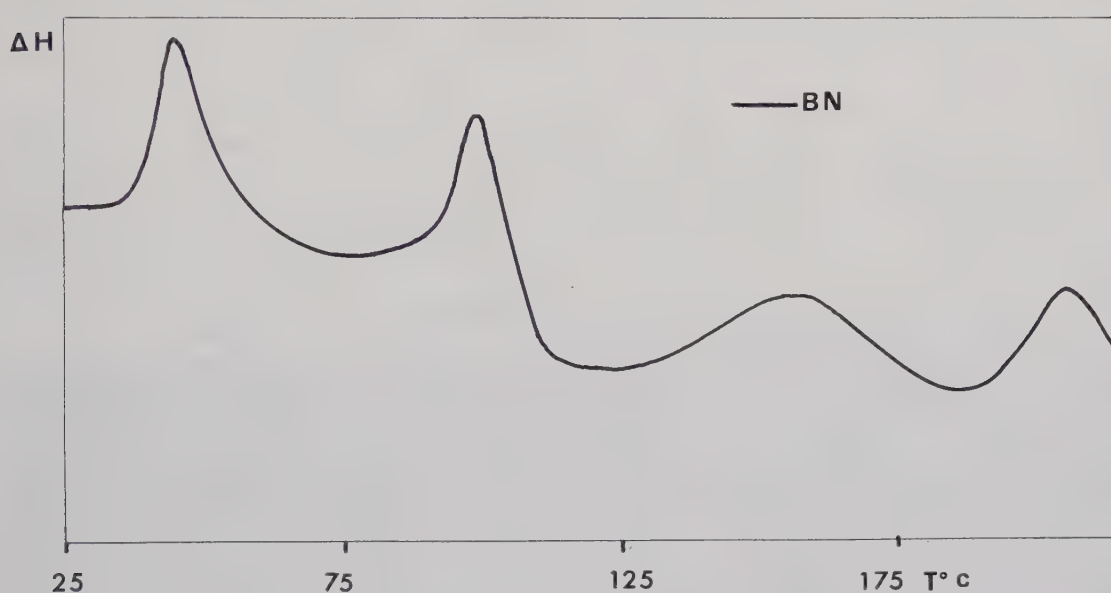


Fig. 16

Figure 16 : Diagramme microcalorimétrique de BN

2/ Etude du résidu

Le résidu obtenu après chauffage de BN en présence d'oxygène à 500°C est un solide blanc, dont le diagramme de diffraction X met en évidence le caractère amorphe.

Le spectre d'absorption I. R. de ce composé noté BN (μ cal. O₂), est rapporté sur la figure 15. Il met en évidence la disparition des bandes d'absorption dues aux vibrations BH (2 500-2 200 cm⁻¹ et 1 125 cm⁻¹) et aux liaisons hydrogène (2 340 et 1 570 cm⁻¹), traduisant ainsi l'effondrement de la structure de l'ammoniacate du diborane. Par contre, l'absorption due aux liaisons NH (3 500-3 000 cm⁻¹ et 1 620 cm⁻¹), bien que très affaiblie, subsiste.

D'autre part, la bande d'absorption très intense et relativement fine à $1\,406\text{ cm}^{-1}$ de la vibration BN dans l'ammoniacate du diborane, est remplacée dans BN ($\mu\text{ cal. O}_2$) par une bande large et d'intensité moyenne entre $1\,550$ et $1\,240\text{ cm}^{-1}$, dans laquelle se détache le pic précédent à $1\,406\text{ cm}^{-1}$. En tenant compte des résultats des analyses microcalorimétriques rapportés antérieurement, il semble logique d'attribuer ce phénomène à l'absorption diffuse de liaisons B-O dans cette région.

Action du tétrahydrofurane

L'action du THF sur BN conduit, après filtration de la solution, à un solide blanc répertorié BN (THF), dont le diagramme de diffraction X est donné ci-après (fig. 17).

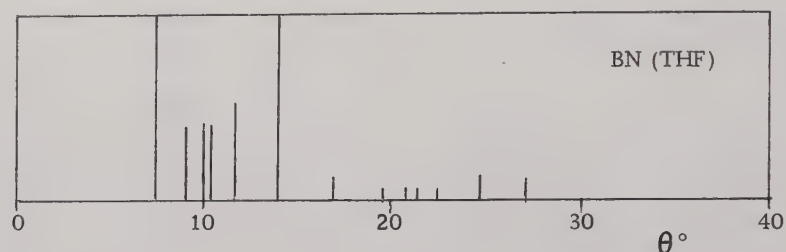


Figure 17 : Diagramme X de BN (THF)

Or l'ammoniacate du diborane est amorphe. Le passage à l'état cristallisé pour BN (THF) traduit une réaction chimique entre le THF et BN. Ce résultat est confirmé par l'examen du spectre d'absorption I.R. de BN (THF), représenté sur la figure 15. En effet, dans ce composé, si les liaisons N-H semblent subsister (absorption dans la région $3\,500$ – $3\,200\text{ cm}^{-1}$ et vers $1\,620\text{ cm}^{-1}$), les liaisons B-H sont par contre très affaiblies ($2\,500$ – $2\,200\text{ cm}^{-1}$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$) et les liaisons hydrogène ont pratiquement disparu ($2\,340$ et $1\,570\text{ cm}^{-1}$). Ces observations auxquelles vient s'ajouter l'apparition d'une bande d'absorption très intense dans la région $1\,400\text{ cm}^{-1}$ qui est celle d'absorption de la liaison B-O, démontrent l'existence d'un composé de coordinence entre le bore et la molécule $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ de tétrahydrofurane.

Conclusions de l'étude de BN

Les propriétés de l'ammoniacate du diborane révèlent la grande réactivité de ce composé, notamment vis-à-vis de l'oxygène. Chauffé en présence de ce gaz, l'ammoniacate subit une décomposition s'accompagnant d'une oxydation du bore tandis qu'en présence d'un solvant tel que le tétrahydrofurane, il semble conduire à des composés de coordinence entre le bore et l'oxygène. Cette affinité vis-à-vis de l'oxygène qui se traduit en particulier par la modification du diagramme de dif-

fraction X et du spectre d'absorption I.R. par adjonction de THF à BN, doit se retrouver lors de l'étude des ammoniacates des borohydrures surborohydrogénés dans l'hypothèse où ces derniers ne résultent que d'une simple juxtaposition de l'ammoniacate du borohydrure "normal" d'une part, de celui du diborane d'autre part.

IV - PROPRIETES DES BOROHYDRURES AMMONIACATES DERIVANT DU LITHIUM

Cette série de composés comprend tout d'abord l'ammoniacate du borohydrure de lithium "normal" et celui du borohydrure de lithium après tentative de surborohydrogénation par action du diborane dans l'ammoniac liquide, désignés respectivement par LiN et $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$. D'autre part, si le composé obtenu par simple mélange à température ordinaire des ammoniacates du diborane et du borohydrure de lithium "normal" n'a pas pu être étudié à cause de la très grande hygroscopicité de ce dernier, par contre il a été procédé à l'examen du mélange obtenu dans l'ammoniac liquide de ces deux mêmes ammoniacates. Ce dernier mélange, noté $\text{M}_{\text{NH}_3} [\text{LiN}, \text{BN}]$, a été réalisé de la façon suivante.

Dans le vase réactionnel contenant en proportions égales les deux composés ammoniacatés BN et LiN préparés séparément au préalable, l'ammoniac est condensé à -195°C . L'ensemble est ensuite réchauffé à -75°C et agité plusieurs heures avant d'être ramené à 0°C . Le produit alors recueilli présente le même aspect que l'ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné. Comme ce dernier, il explose spontanément au bout d'une à deux minutes lorsqu'il est déposé à l'air sur du papier "Kleenex".

Le tableau XXII ci-après résume la nomenclature utilisée.

TABLEAU XXII

Composés	Notations
Ammoniacate du borohydrure de lithium	LiN
Ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné par action du diborane dans l'ammoniac liquide	$\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$
Mélange effectué dans l'ammoniac liquide, des ammoniacates du diborane (BN) et du borohydrure de lithium (LiN)	$\text{M}_{\text{NH}_3} [\text{LiN}, \text{BN}]$

Aspect physique et formule

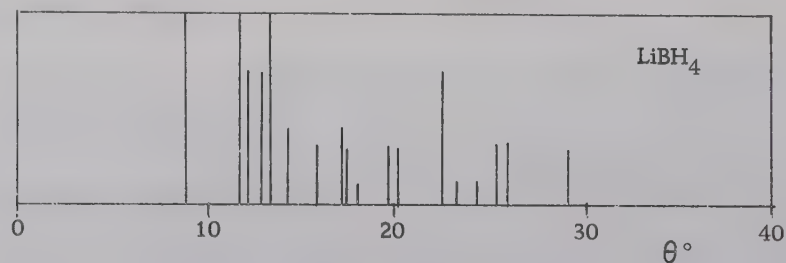
L'apparence physique, la composition et la réactivité de ces ammoniacates sont rappelées dans le tableau XXIII. Le composé surborohydrogéné $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ étudié correspond à l'opération [Li.S.7] de surborohydrogénation du borohydrure de lithium par action du diborane dans l'ammoniac liquide.

TABLEAU XXIII

Composés	LiN	$\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$	$\text{M}_{\text{NH}_3} [\text{LiN}, \text{BN}]$
aspect physique	solide blanc	liquide pâteux	pâteux
formule brute	$\text{LiBH}_4 \cdot 4 \text{NH}_3$	$\text{Li} \cdot 3,25(\text{BH}_3, 28) \cdot 5,26 \text{NH}_3$	-
réactivité	déliquescent	déliquescent explosion et inflammation spontanée sur papier "Kleenex"	déliquescent explosion sur papier "Kleenex"

Etude spectrale

L'analyse par diffraction X de LiN n'a révélé la présence d'aucune raie. Il n'est cependant pas possible d'affirmer de façon certaine le caractère amorphe de cet ammoniacate. En effet, la très grande hygroscopicité de ce composé peut fausser l'examen malgré les conditions très sévères dans lesquelles il a été manipulé (manipulation en boîte à gants sous atmosphère d'azote sec et échantillon protégé par une plaque de polyéthylène). A titre indicatif, le diagramme de diffraction X de LiBH_4 non ammoniacaté est rapporté ci-après (fig. 18).

Figure 18 : Diagramme X de LiBH_4

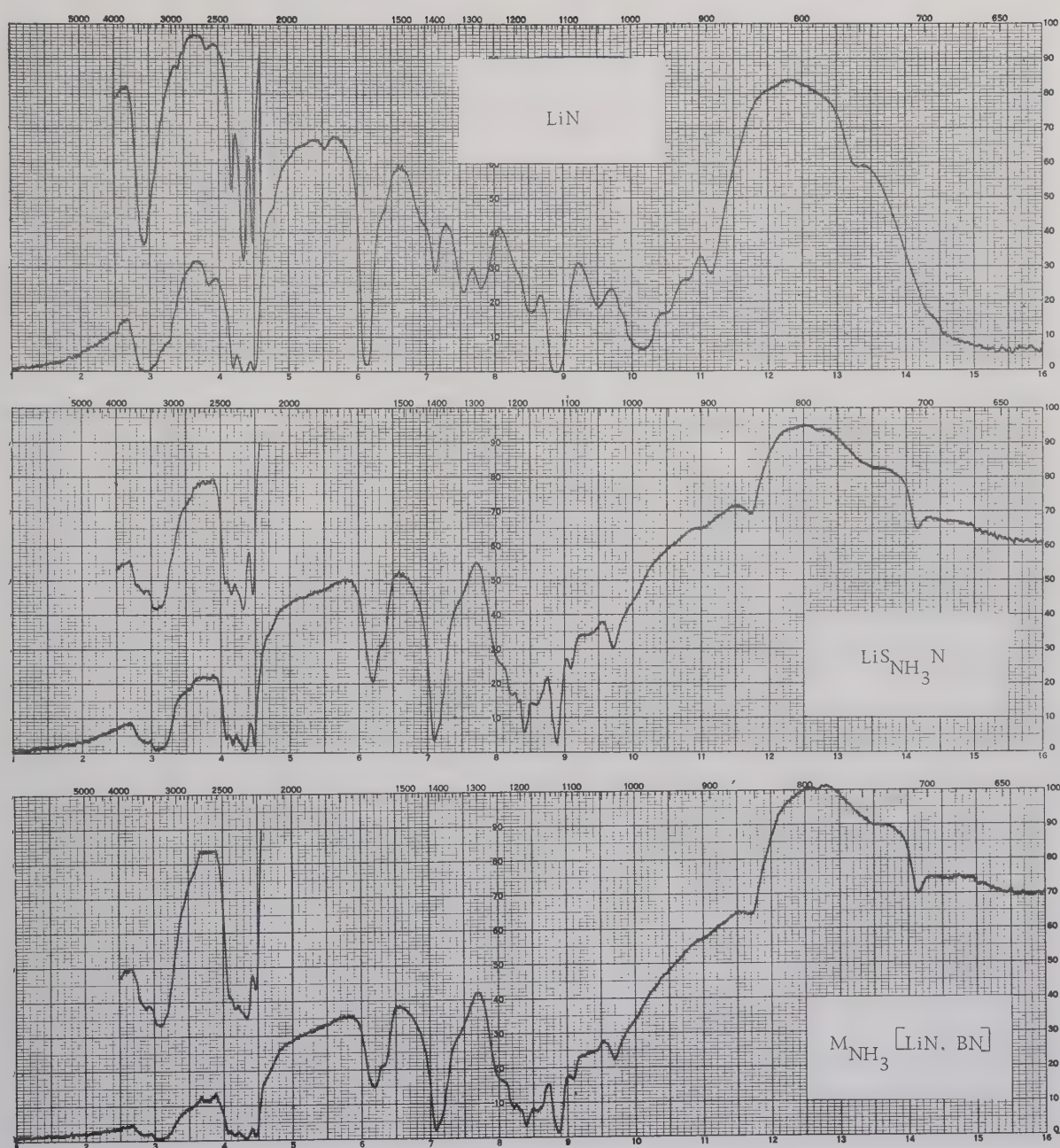


Figure 19

Les spectres d'absorption I.R. des trois composés ammoniacatés répertoriés dans le tableau XXII, sont représentés sur la figure 19. Les spectres de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ diffèrent nettement de celui de l'ammoniacate du borohydrure de lithium "normal" LiN . Ce dernier est caractérisé par une forte absorption des vibrations de valence et de déformation NH ($3\,450$ et $1\,620\text{ cm}^{-1}$) et BH ($2\,380$, $2\,301$, $2\,230$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$). Dans les spectres de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$, il apparaît une bande vers $2\,450\text{ cm}^{-1}$ ainsi que deux épaulements vers $2\,350\text{ cm}^{-1}$ et $1\,570\text{ cm}^{-1}$ sur le flanc des bandes à $2\,301$ et $1\,620\text{ cm}^{-1}$, correspondant aux vibrations des liaisons B-H et des liaisons hydrogène. D'autre part, l'intensité de la vibration BN ($1\,406\text{ cm}^{-1}$) est très importante dans le cas de ces composés. Par ailleurs, le spectre de LiN présente trois bandes très nettes à $1\,330$, $1\,283$ et 983 cm^{-1} et deux bandes faibles à $2\,600$ et $1\,800\text{ cm}^{-1}$. Ces bandes ont disparu dans les spectres des deux autres ammoniacates, qui se distinguent en outre par rapport à LiN , par l'apparition d'une série de pics d'absorption intenses entre $1\,260$ et $1\,150\text{ cm}^{-1}$, pouvant être attribués à la vibration BH_2 .

En conclusion, l'examen des spectres d'absorption I.R. des ammoniacates $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ met en évidence le caractère original de ces composés par rapport à l'ammoniacate du borohydrure de lithium "normal" LiN car les bandes caractéristiques de ce dernier ne se retrouvent pas dans les deux premiers. D'autre part, les bandes d'absorption des groupements borohydrogénés et des liaisons hydrogène se retrouvent dans $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ comme dans l'ammoniacate du diborane BN, mais les vibrations BH_2 dans la région $1\,260$ - $1\,150\text{ cm}^{-1}$ sont nettement mieux résolues que dans ce dernier cas. Il semble donc possible de conclure de cette étude que les composés ammoniacatés $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ résultent d'une combinaison chimique et non d'un simple mélange des ammoniacates du borohydrure de lithium et du diborane.

Microcalorimétrie

1/ Diagrammes

Dans le cas des ammoniacates dérivant du lithium comme dans celui de l'ammoniacate du diborane BN, les diagrammes obtenus en capsules serties sont très peu nets, contrairement à ceux relevés en atmosphère d'oxygène et qui sont rapportés sur la figure 20.

Comme l'examen par spectrophotométrie d'absorption I.R. rapporté précédemment, l'analyse microcalorimétrique de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ révèle le caractère original de ces composés par rapport à LiN et BN. En effet, contrai-

rement aux ammoniacates du borohydrure de lithium "normal" et du diborane. $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ donne lieu à un phénomène très exothermique à 157°C se traduisant par une explosion lorsque le poids de l'échantillon est suffisant (environ 20 mg). Quant au composé $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$, celui-ci ne présente aucun pic accusé entre 25 et 100°C . Ces résultats confirment l'hypothèse d'une combinaison chimique entre le borohydrure de lithium et le diborane soit à l'état pur, soit sous forme d'ammoniacates.

D'autre part, alors que les spectres d'absorption I.R. de l'ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné et du mélange obtenu dans l'ammoniac liquide de LiN et BN sont identiques, leurs diagrammes microcalorimétriques sont différents. L'ammoniacate $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ se différencie essentiellement de l'échantillon $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ par la présence, dans son diagramme, du pic très intense à 157°C . Il faut donc en conclure que le composé surborohydrogéné $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ obtenu par action du diborane sur LiBH_4 dans l'ammoniac liquide, présente une réactivité supérieure à celle de $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ résultant de l'action, également dans l'ammoniac liquide, de l'ammoniacate du diborane sur l'ammoniacate du borohydrure de lithium.

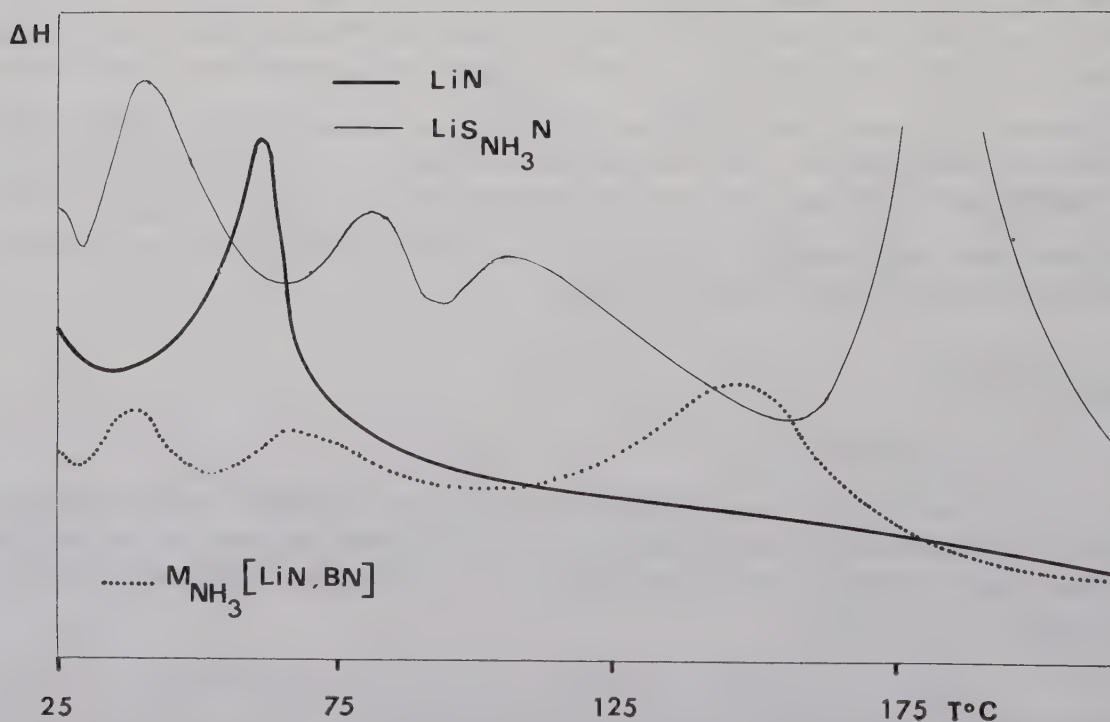


Fig. 20

Figure 20 : Diagrammes microcalorimétriques de LiN , $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$

2/ Etude des résidus

Les résidus obtenus après chauffage à 500°C des ammoniacates précédents, sont des solides blancs à faible odeur d'ammoniac.

L'analyse par diffraction X de ces composés met en évidence le caractère amorphe des solides $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ ($\mu\text{ cal. O}_2$) et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$ ($\mu\text{ cal. O}_2$), contrairement au résidu microcalorimétrique de l'ammoniacate du borohydrure de lithium LiN ($\mu\text{ cal. O}_2$) dont le diagramme est représenté sur la figure 21 ci-après.

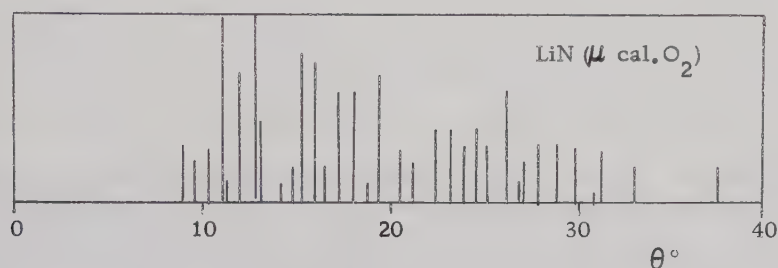


Figure 21 : Diagramme X de $\text{LiN}(\mu\text{ cal. O}_2)$

Les spectres d'absorption I.R. de ces résidus microcalorimétriques sont représentés sur la figure 22. Les bandes d'absorption correspondant aux vibrations BH (vibrations de valence à 2 380, 2 301, 2 230 cm^{-1} et vibration de déformation à 1 125 cm^{-1}) sont très intenses dans $\text{LiN}(\mu\text{ cal. O}_2)$. Ainsi le caractère borohydrogéné de l'ammoniacate du borohydrure de lithium reste encore très accusé après chauffage de ce composé à 500°C en présence d'oxygène. Il n'en est pas de même des résidus $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}(\mu\text{ cal. O}_2)$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}](\mu\text{ cal. O}_2)$ dont les spectres ne présentent plus que de faibles bandes dans la région 2 500-2 200 cm^{-1} d'absorption des vibrations BH. Ces composés donnent lieu d'autre part, contrairement à LiN , entre 1 550 et 1 260 cm^{-1} , à une bande intense et très large par rapport à celle correspondant à la vibration BN (1 406 cm^{-1}) dans les ammoniacates $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$. Il est plausible d'attribuer ce phénomène à l'absorption concurrente de la vibration BO. L'effondrement de la structure de ces ammoniacates par oxydation du bore explique les diagrammes de microcalorimétrie en présence d'oxygène obtenus précédemment et en particulier le pic extrêmement intense à 157°C dans le cas de l'ammoniacate du borohydrure de lithium surborohydrogéné $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$.

Action du tétrahydrofurane

Ainsi qu'il a été indiqué au début de ce chapitre, l'action du tétrahydrofurane sur l'ammoniacate du borohydrure de lithium "normal" LiN , est tout à fait particulière. Après dissolution du prélèvement de LiN , la liqueur tétrahydrofuranique

se présente sous l'aspect d'une suspension colloïdale verdâtre. Un précipité se dépose ensuite qui, filtré et exposé à la lumière, prend à l'air une coloration vert foncé puis bleue pour finalement devenir gris brun, tandis qu'à l'obscurité il conserve sa teinte blanchâtre initiale. Dans le cas de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$, le tétrahydrofurane conduit à des solides dont la couleur est respectivement rose orangé et blanc.

L'analyse par diffraction X de ces résidus solides révèle le caractère amorphe de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) et conduit pour LiN (THF) et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$ (THF) à l'obtention de diagrammes représentés sur la figure 23.

Par conséquent, tout comme l'étude spectrophotométrique I.R. et microcalorimétrique des composés $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$, l'action du tétrahydrofurane sur ceux-ci permet d'écarter l'hypothèse d'un simple mélange résultant de la juxtaposition de LiN et BN . En effet, les diagrammes de diffraction X de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF), qui est amorphe, et de $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$ (THF) sont différents des diagrammes des résidus dans le THF des deux ammoniacates du borohydrure de lithium et du diborane.

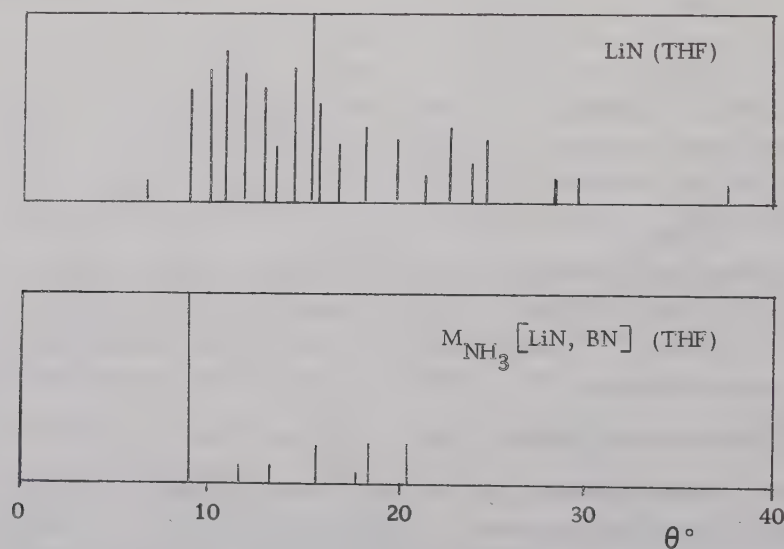


Figure 23 : Diagramme X de LiN (THF)
 $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$ (THF)

Les spectres d'absorption I.R. de ces composés (fig. 24) et de l'ammoniacate du diborane (fig. 15) sont tous différents, et mettent en évidence le caractère original de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN, BN}]$ (THF) par rapport à LiN_3 (THF) et BN (THF).

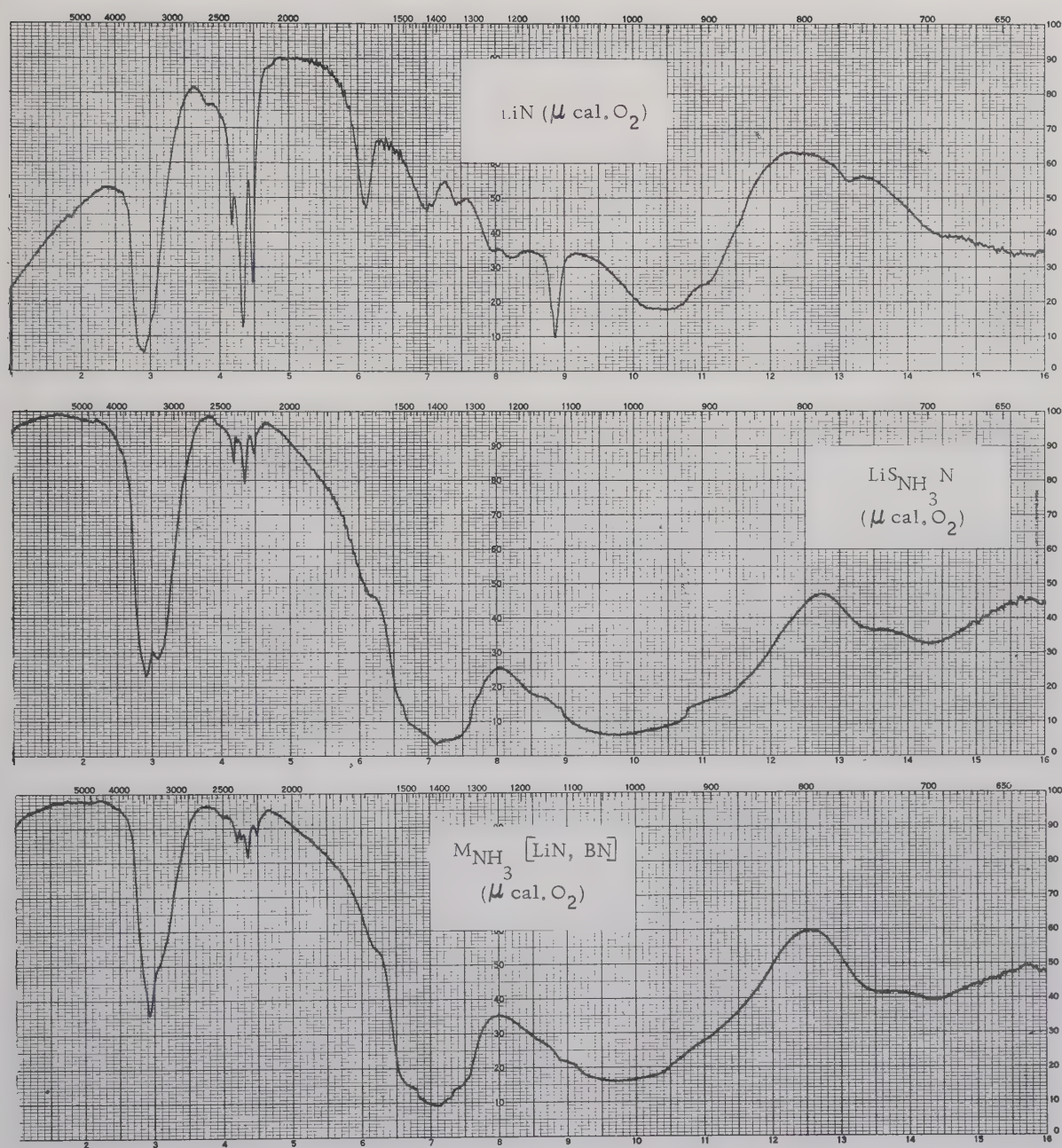


Figure 22

Bien que les spectres de $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) et LiN (THF) accusent en commun la disparition des bandes de vibrations BH ($2\,500\text{--}2\,230\text{ cm}^{-1}$) et la forte absorption des vibrations de valence ($3\,500\text{ cm}^{-1}$) et de déformation ($1\,620\text{ cm}^{-1}$) NH, cependant $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) diffère de LiN (THF) par la disparition de la bande à 867 cm^{-1} et par la présence d'une large bande d'absorption dont le maximum se situe vers $1\,360\text{ cm}^{-1}$ remplaçant les quatre bandes entre $1\,550$ et $1\,180\text{ cm}^{-1}$ de LiN (THF). D'autre part, les bandes d'absorption typiques de BN (THF) dans la région $1\,260\text{--}667\text{ cm}^{-1}$ ne se retrouvent pas dans $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF).

Le spectre de $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ (THF) présente les mêmes différences que $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) avec ceux de LiN (THF) et BN (THF). En plus, il présente deux bandes nouvelles par rapport aux trois autres composés, l'une à $2\,400\text{ cm}^{-1}$, l'autre à $1\,152\text{ cm}^{-1}$.

Le tétrahydrofurane réagit donc sur les ammoniacates du borohydrure de lithium "normal" et du borohydrure de lithium surborohydrogéné, ainsi que sur le mélange dans l'ammoniac liquide de LiN et BN. L'étude des propriétés des résidus ainsi obtenus montre que chacun des trois ammoniacates conduit à un composé différent. D'autre part, les caractères de BN (THF) ne se retrouvent pas dans $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) ni dans $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ (THF). Ces résultats confirment ceux obtenus par microcalorimétrie et montrent que $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ résultent bien d'une combinaison chimique et non d'un simple mélange des deux ammoniacates LiN et BN.

Conclusions générales sur la surborohydrogénation de LiBH_4

L'examen des propriétés des ammoniacates du borohydrure de lithium "normal" et du diborane d'une part, de l'ammoniacate du borohydrure de lithium après tentative de surborohydrogénation par action du diborane dans l'ammoniac liquide et du mélange, également dans NH_3 liquide, des ammoniacates du diborane et du borohydrure de lithium d'autre part, met en évidence le caractère original des composés $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}_{\text{NH}_3}[\text{LiN}, \text{BN}]$ qui ne peuvent donc pas résulter d'une simple juxtaposition de LiN et de BN.

En conclusion de cette étude, il semble possible d'affirmer que l'action du diborane sur le borohydrure de lithium au sein de l'ammoniac liquide conduit à la surborohydrogénation de LiBH_4 par fixation chimique de groupements borohydrogénés sur cette molécule. L'ammoniacate résultant $\text{LiS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ pourrait provenir de la stabilisation par l'ammoniac de composés du type $\text{Li}^+\text{B}_2\text{H}_7^-$, de la même façon

que dans le diglyme (61), l'action de B_2H_6 sur les borohydrures $LiBH_4$ et $NaBH_4$ conduit à l'obtention des composés ioniques LiB_2H_7 ou NaB_3H_8 qui n'ont jusqu'à ce jour jamais pu être isolés parce qu'instables en l'absence de solvant. Dans l'hypothèse de la formation d'un ammoniacate du genre $LiB_2H_7 \cdot aNH_3$, la grande réactivité de ce dernier expliquerait l'explosion spontanée de $LiS_{NH_3}N$ à l'air sur papier "Kleenex" et celle constatée en chauffant ce composé vers $157^\circ C$ en présence d'oxygène.

En ce qui concerne le mélange $M_{NH_3}[LiN, BN]$, sa réactivité à l'air sur papier "Kleenex" et les phénomènes auxquels il donne lieu lorsqu'il est chauffé en présence d'oxygène, sont nettement moins accusés que dans le cas de $LiS_{NH_3}N$. D'autre part, les propriétés de ces deux composés ne sont pas les mêmes, notamment vis-à-vis du tétrahydrofurane. Il est donc possible que, dans le cas de $LiS_{NH_3}N$, des liaisons s'établissent entre les groupements BH_4^- du borohydrure de lithium et les groupements BH_3 du diborane, comme pour le composé du type $Li^+B_2H_7^-$. Par contre, la formation de ces liaisons serait empêchée lorsqu'il s'agit de faire réagir entre eux, non plus $LiBH_4$ et B_2H_6 , mais les ammoniacates de ces composés. En effet, dans ces derniers, les liaisons de coordinence préexistantes entre l'azote et les atomes de bore, ainsi que l'encombrement stérique de ces molécules provoqué par l'ammoniac, pourraient être à l'origine d'une association entre LiN et BN beaucoup plus faible que celle entre $LiBH_4$ et B_2H_6 dans $LiS_{NH_3}N$. L'identité des spectres d'absorption I.R. de $M_{NH_3}[LiN, BN]$ et $LiS_{NH_3}N$ s'explique par le fait que les structures de ces ammoniacates font intervenir le même type de liaisons (en particulier les liaisons hydrogène).

V - PROPRIETES DES BOROHYDRURES AMMONIACATES DERIVANT DE L'ALUMINIUM

Les composés ammoniacatés étudiés dans cette série et dont la nomenclature est précisée dans le tableau XXIV ci-après, sont l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium "normal", l'ammoniacate de ce borohydrure après essai de surborohydrogénation par action du diborane dans l'ammoniac liquide, et le composé obtenu en mélangeant à température ordinaire les deux ammoniacates de B_2H_6 et $Al(BH_4)_3$. D'autre part, nous avons examiné quelques propriétés de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium surborohydrogéné par action directe du diborane liquide au cours de l'opération [Al, S. 11], ainsi que le solide résultant de la tentative de fixation de molécules B_2H_6 sur l'ammoniacate préalablement formé du borohydrure d'aluminium "normal".

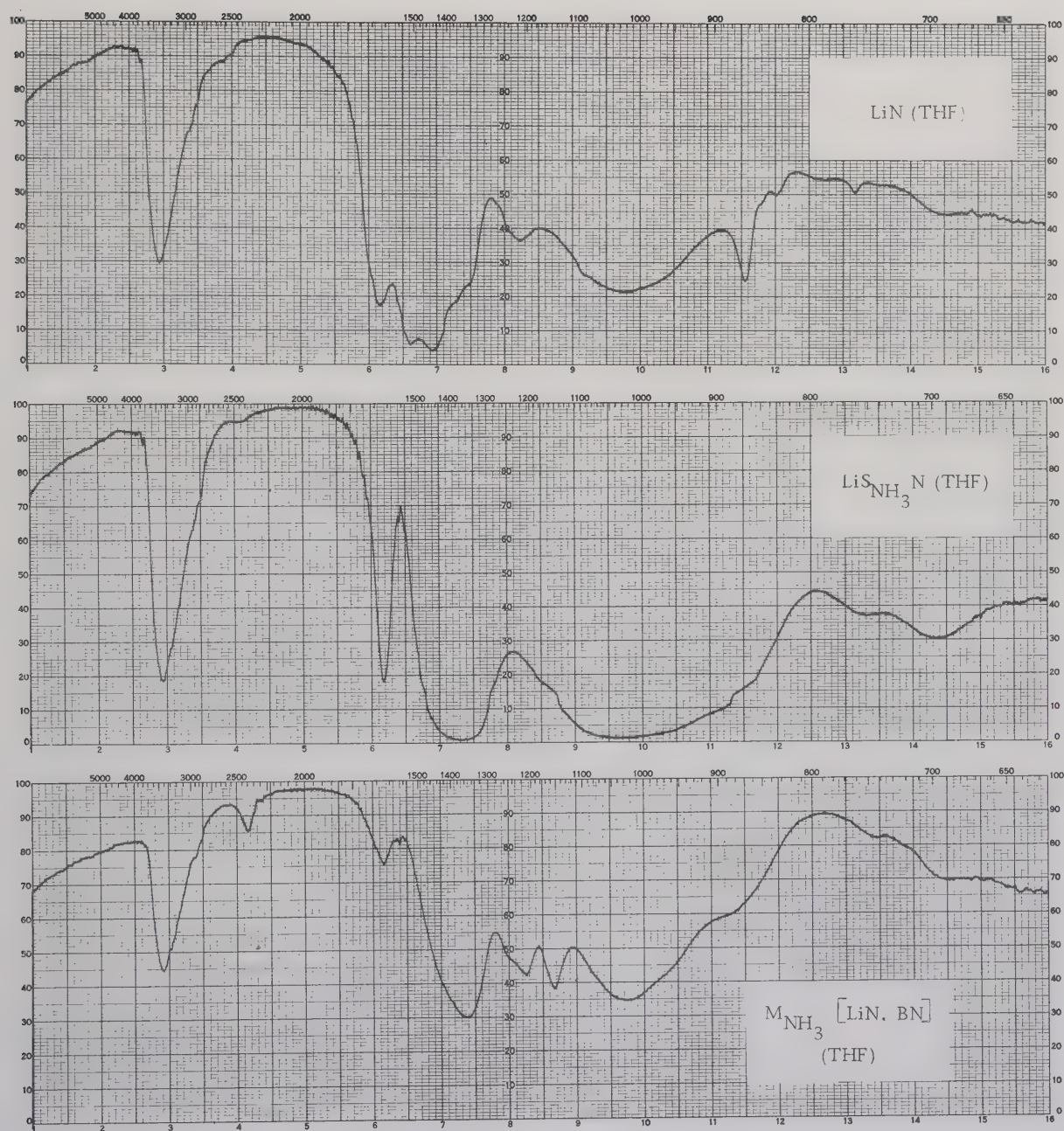


Figure 24

TABLEAU XXIV

Composés	Notations
Ammoniacate du borohydrure d'aluminium	AlN
Ammoniacate du borohydrure d'aluminium surborohydrogéné par action directe de B_2H_6 liquide	$AlS_{dir.}^N$
Ammoniacate du borohydrure d'aluminium surborohydrogéné par action de B_2H_6 dans NH_3 liquide	$AlS_{NH_3}^N$
Ammoniacate du borohydrure d'aluminium après essai de clathration de B_2H_6	$AlNS_{clath.}$
Mélange à température ordinaire des ammoniacates du borohydrure d'aluminium et du diborane	$M[AlN, BN]$

Aspect physique et formule

Les résultats acquis lors des chapitres précédents et concernant l'apparence, la composition et la réactivité des ammoniacates dérivant du borohydrure d'aluminium, sont résumés dans le tableau XXV au verso. Les analyses effectuées sur $AlS_{NH_3}^N$ et $AlS_{dir.}^N$ ont mis en évidence l'hétérogénéité expliquée plus loin, de ces ammoniacates obtenus, le premier en mettant en présence dans l'ammoniac liquide le borohydrure d'aluminium et le diborane, le second en condensant l'ammoniac sur $Al(BH_4)_3$ solide dans lequel se trouve emprisonné B_2H_6 dissous au préalable dans le borohydrure d'aluminium liquide. Cependant, la solubilité du diborane dans $Al(BH_4)_3$ est faible ainsi que l'ont montré les observations effectuées lors des tentatives de surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium par action directe du diborane (cf. chapitre V). Il apparaît donc que l'ammoniacate $AlS_{NH_3}^N$ se différencie de $AlS_{dir.}^N$ par la quantité beaucoup plus importante de B_2H_6 mise en présence de $Al(BH_4)_3$ dans le premier cas.

D'autre part, la valeur du rapport B/Al supérieure à 3 dans $AlNS_{clath.}$ montre la fixation effective d'une molécule de diborane pour huit molécules d'ammoniacate du borohydrure d'aluminium.

TABLEAU XXV

Composés	AlN	$\text{AlS}_{\text{NH}_3}^{\text{N}}$	$\text{AlS}_{\text{dir.}}^{\text{N}}$	$\text{AlNS}_{\text{clath.}}$	$\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$
Aspect physique	solide blanc	solide pâteux	solide blanc	solide blanc	pâteux
Composition	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,7 \text{ à } 5,7 \text{ NH}_3$	hétérogène	hétérogène	$\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 0,25 \text{ BH}_3 \cdot 5,98 \text{ NH}_3$	-
Réactivité	-	faible explosion sur papier "Kleenex"	-	-	-

Etude spectrale

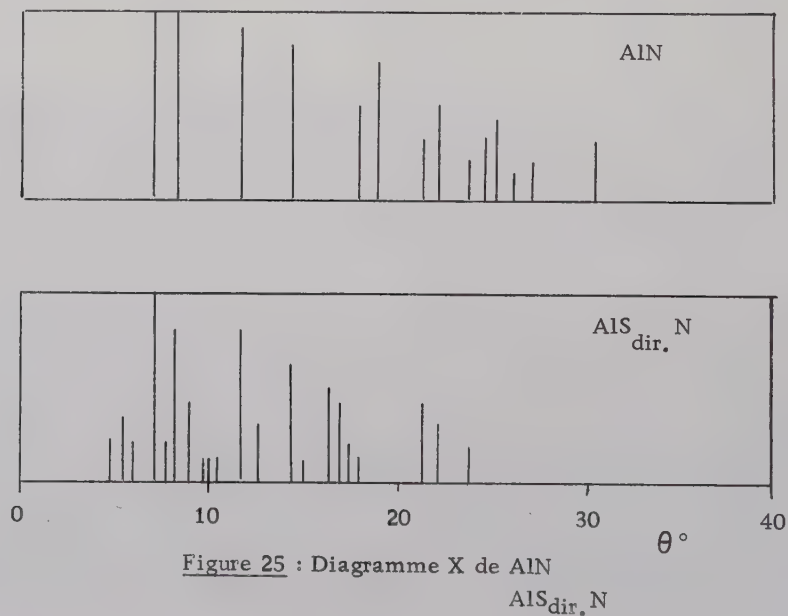


Figure 25 : Diagramme X de AlN

 $\text{AlS}_{\text{dir.}}^{\text{N}}$

Les diagrammes de diffraction X des solides AlN et $\text{AlS}_{\text{dir.}}^{\text{N}}$, obtenus en utilisant des temps de pose voisins de 20 heures, sont différents (fig. 25). Il faut donc en conclure que pour ce deuxième échantillon, l'adjonction du diborane à $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ entraîne une modification du réseau de l'ammoniacate du borohydrure

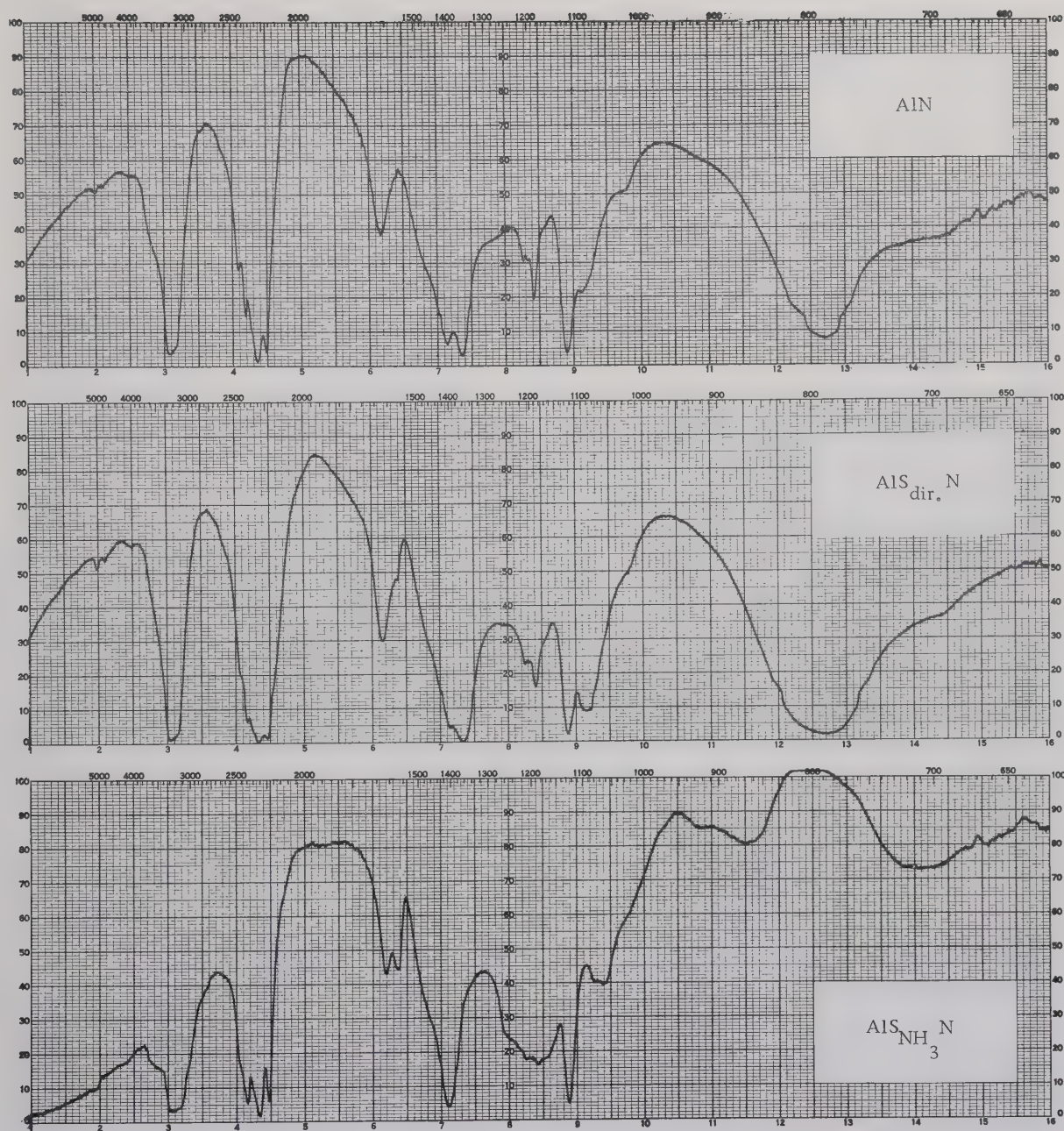
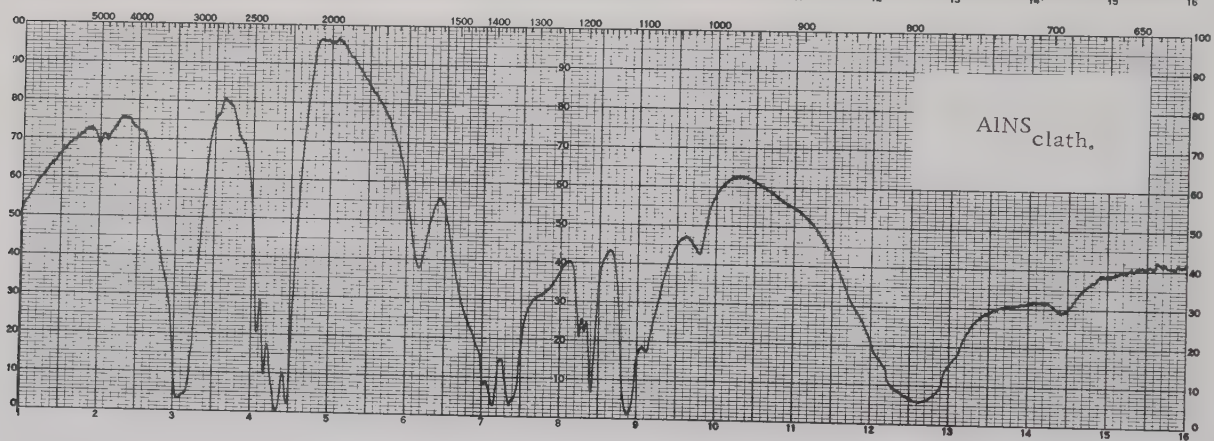
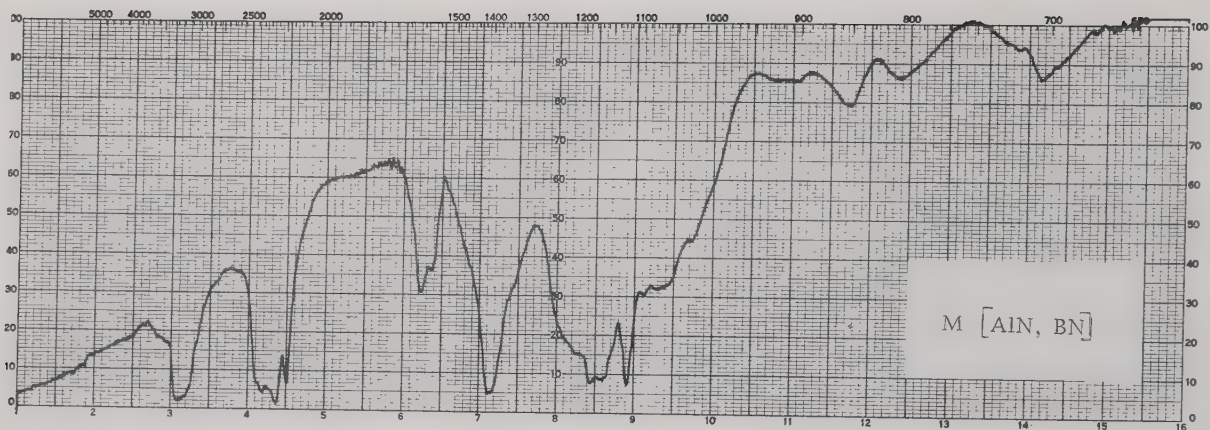


Figure 26



d'aluminium "normal" AlN. En effet, les différences entre les diagrammes X de $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$ et AlN ne peuvent pas être expliquées par la simple présence dans le premier composé, à côté de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium "normal", de l'ammoniacate du diborane BN car ce dernier est amorphe. Il est probable que l'échantillon $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$ contenant peu de B_2H_6 , comme il a été précisé antérieurement, traduit une évolution de AlN vers l'échantillon $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ contenant beaucoup plus de diborane et qui est amorphe aux rayons X.

Les spectres d'absorption I.R. des ammoniacates répertoriés dans le tableau XXIV, sont représentés sur la figure 26. Leur examen conduit aux observations suivantes. Le spectre de l'ammoniacate $\text{AlNS}_{\text{clath.}}$ présente par rapport au spectre de AlN, des bandes d'absorption nettement plus intenses dues aux vibrations B-H (vibrations de valence entre 2 500 et 2 200 cm^{-1} , vibration de déformation à 1 125 cm^{-1} et vibrations BH_2 à 1 211, 1 203 et 1 192 cm^{-1}), et des bandes mieux résolues vers 1 360 et 1 406 cm^{-1} . Or les paramètres d'enregistrement de ces spectres ont été choisis pour obtenir des conditions comparables dans les deux cas et les concentrations en substances des pastilles de bromure de potassium sont les mêmes. D'autre part, le renforcement de ces bandes ne peut provenir de la seule présence de l'ammoniacate du diborane à côté de AlN car le spectre de BN ne conduit pas aux bandes précisées ci-dessus.

Ces observations confirment les résultats précédemment rapportés, mettant en évidence la fixation de molécules de diborane sur l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium (environ 1 molécule B_2H_6 pour 8 molécules AlN). L'hypothèse de la clathration du diborane dans le réseau solide de AlN ne peut être rejetée, bien que les analyses par spectrophotométrie d'absorption I.R. de la phase gazeuse au-dessus de $\text{AlNS}_{\text{clath.}}$ révèlent l'absence d'une tension de vapeur de diborane. Par contre, il ne paraît pas douteux que l'addition de B_2H_6 sur AlN fasse intervenir des liaisons hydrogène, à l'origine des bandes d'absorption plus intenses dans l'ammoniacate résultant.

Il importe de comparer les spectres de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium normal AlN et de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium après essai de surborohydrogénation par action directe du diborane liquide $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$. Ce dernier présente les bandes caractéristiques de AlN (en particulier à 1 360, 1 211, 1 203, 1 192 et 788 cm^{-1}). Cependant, par rapport à l'ammoniacate du borohydrure "normal", il apparaît une bande à 1 570 cm^{-1} et la résolution dans la région des vibrations de valence BH (2 500-2 200 cm^{-1}) est plus faible. Ces deux caractères se retrouvent dans le spectre de l'ammoniacate du diborane BN (fig. 15). Enfin, l'intensité des bandes à 1 360 et 788 cm^{-1} communes à AlN et $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$ est supérieure dans le cas de ce dernier, dont les analyses ont mis en évidence l'hétérogénéité. Il est possible de conclure de l'ensemble de ces résultats que d'une part le composé ammoniacaté $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$ est bien effectivement un mélange formé par

précipitation concurrente des ammoniacates du borohydrure d'aluminium AlN et du diborane BN -ce qui implique que $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ solide ne réagit pas directement sur B_2H_6 liquide et justifie l'hétérogénéité précédemment signalée qui doit résulter d'une sédimentation différenciée dans le temps des deux ammoniacates AlN et BN à cause des vitesses de formation certainement différentes de ces composés au cours du réchauffement de la liqueur ammoniacale-, d'autre part, que ce mélange n'est pas purement physique mais suppose l'établissement de liaisons intermoléculaires, type liaisons hydrogène, entre les molécules AlN et BN . Il serait autrement impossible d'expliquer le renforcement dans le spectre de $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$, de certaines bandes d'absorption caractéristiques du composé AlN . Ces deux produits sont en effet pastillés à la même concentration dans le bromure de potassium et la quantité d'ammoniacate AlN présente dans la pastille de $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$, en supposant que ce dernier résulte d'un simple mélange physique des ammoniacates du borohydrure d'aluminium "normal" et du diborane, est nécessairement plus faible que la quantité de AlN entrant dans la pastille de cet ammoniacate pur.

Pour terminer l'étude de la surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ par spectrophotométrie d'absorption I.R., il faut enfin comparer les spectres de l'ammoniacate du borohydrure "normal" AlN d'une part, de l'ammoniacate de ce borohydrure surborohydrogéné par action du diborane dans l'ammoniac liquide $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et du composé ammoniacaté $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$ résultant de l'addition de AlN à BN d'autre part. Contrairement à $\text{AlS}_{\text{dir.}}\text{N}$ étudié précédemment, l'ammoniacate $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ ne présente plus les bandes d'absorption caractéristiques de AlN (en particulier celles à $1\,360$ et 788 cm^{-1}), mais montre par contre une bande à $1\,570\text{ cm}^{-1}$ nettement plus intense, par rapport à la bande d'absorption de la vibration NH ($1\,620\text{ cm}^{-1}$), que dans le cas de l'ammoniacate du diborane. Ces observations indiquent que le composé surborohydrogéné $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ ne résulte pas d'un simple mélange de AlN et BN , mais que l'action du diborane sur le borohydrure d'aluminium dans l'ammoniac liquide entraîne une modification profonde de la structure de la molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ par rupture des liaisons hydrogène entre l'atome d'aluminium et les atomes de bore (disparition de la bande d'absorption à $1\,360\text{ cm}^{-1}$). Ce dernier point est confirmé par l'examen approfondi du tableau XXI rapportant les valeurs des rapports H/Al , NH_3/Al et B/Al pour divers prélèvements de l'ammoniacate $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$. Ce tableau montre que si les rapports précédents varient beaucoup d'une prise à l'autre, les teneurs en hydrogène et ammoniac rapportées à la teneur en bore (H/B et NH_3/B) peuvent par contre être considérées comme constantes aux erreurs d'expérience près. Le tableau XXVI ci-après donne les valeurs de ces rapports dans le cas de chaque prélèvement effectué, déduites du tableau XXI en remarquant que :

$$\begin{aligned} \text{H}/\text{B} &= (\text{H}/\text{Al}) / (\text{B}/\text{Al}) \\ \text{et} \quad \text{NH}_3/\text{B} &= (\text{NH}_3/\text{Al}) / (\text{B}/\text{Al}) \end{aligned}$$

TABLEAU XXVI

Prélèvements	H/B	NH ₃ /B	Volume d'hydrogène actif en cm ³ /g
1	2,90	1,65	1 314
2	2,87	1,64	1 376
3	2,93	1,69	1 361
4	2,95	—	1 358
5	2,82	1,59	1 369
6	2,76	1,56	1 373
7	3,07	1,82	1 360
Valeurs adoptées	2,92	1,69	1 345

Les diverses valeurs du volume expérimental d'hydrogène actif, exprimé en cm³/g de substance, sont constantes à 2,3 % près. Ces résultats confirment l'hypothèse formulée précédemment, après examen des spectres d'absorption I.R. de AlN et AlS_{NH₃}N, et selon laquelle l'hétérogénéité de ce dernier ammoniacate est due à l'aluminium dont la teneur varie d'un prélèvement à l'autre, tandis que le bore, l'hydrogène et l'ammoniac forment entre eux un composé défini auquel il est possible d'attribuer la formule (BH_{2,9}.1,7 NH₃)_n.

Il semble donc logique de supposer que l'action du diborane sur le borohydrure d'aluminium Al(BH₄)₃ dans l'ammoniac liquide entraîne la rupture des liaisons hydrogène entre l'aluminium et les atomes de bore, et conduit finalement lors du réchauffement de la liqueur ammoniacale, à la précipitation concurrente de deux composés ammoniacatés, l'un borohydrogéné dont la composition est voisine de (BH_{2,9}.1,7 NH₃)_n, l'autre résultant probablement de la stabilisation par l'ammoniac de l'hydrure d'aluminium. L'hétérogénéité de l'échantillon obtenu AlS_{NH₃}N s'explique par les vitesses différentes de formation des deux ammoniacates précédents, (BH_{2,9}.1,7 NH₃)_n et AlH₃.aNH₃, provoquant de ce fait une sédimentation différenciée dans le temps de ces composés.

Enfin, en ce qui concerne l'ammoniacate M[AlN, BN], le spectre obtenu est voisin de celui de AlS_{NH₃}N étudié précédemment. En particulier, les bandes à 1 360 et 788 cm⁻¹ typiques de AlN ont disparu dans M[AlN, BN]. Il est donc possible de conclure que le simple fait de mettre en présence les deux ammoniacates, préparés séparément, du borohydrure d'aluminium et du diborane conduit à l'obtention d'un composé chimique nouveau et non à un mélange obtenu par juxtaposition de AlN et BN.

Bien que les spectres d'absorption I. R. de $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$ soient très voisins - ce qui s'explique par l'identité de la nature des liaisons qui interviennent dans la structure de ces composés -, il ne paraît cependant pas possible, en l'absence d'une étude structurale plus approfondie, de faire une comparaison plus détaillée entre ces ammoniacates préparés de façon très différente.

Microcalorimétrie

1/ Diagrammes

Contrairement aux ammoniacates précédemment étudiés par microcalorimétrie, les diagrammes en capsules serties des composés ammoniacatés dérivant du borohydrure d'aluminium sont aussi nets que les diagrammes effectués en atmosphère d'oxygène. Seuls ces derniers sont représentés sur la figure 27 afin de conserver une homogénéité dans la présentation des résultats calorimétriques pour les divers produits étudiés dans ce travail.

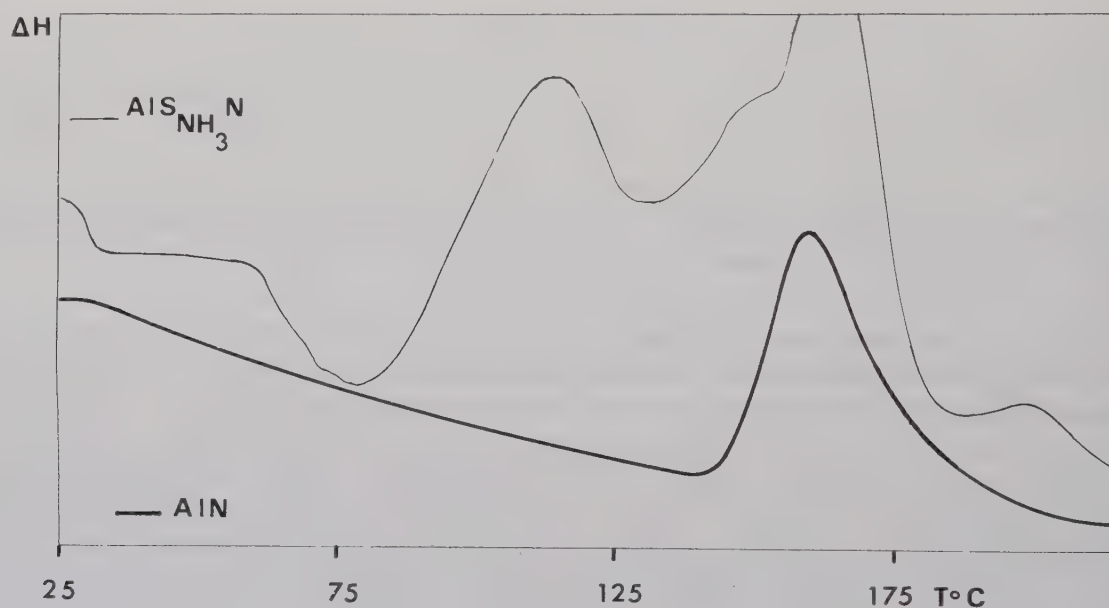


Fig 27

Figure 27 : Diagrammes microcalorimétriques de AlN et $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$

Le diagramme de AlN présente depuis la température ambiante, une vague exothermique très peu accusée puis un pic intense à 138°C correspondant à l'apparition d'un phénomène exothermique irréversible. Les résultats de l'analyse thermogravimétrique de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium "normal" sont rapportés dans la partie VII de ce chapitre et permettent d'attribuer ce phénomène à l'effondrement de la structure BH_4^- de AlN , s'accompagnant d'une oxydation du bore présent dans cette molécule.

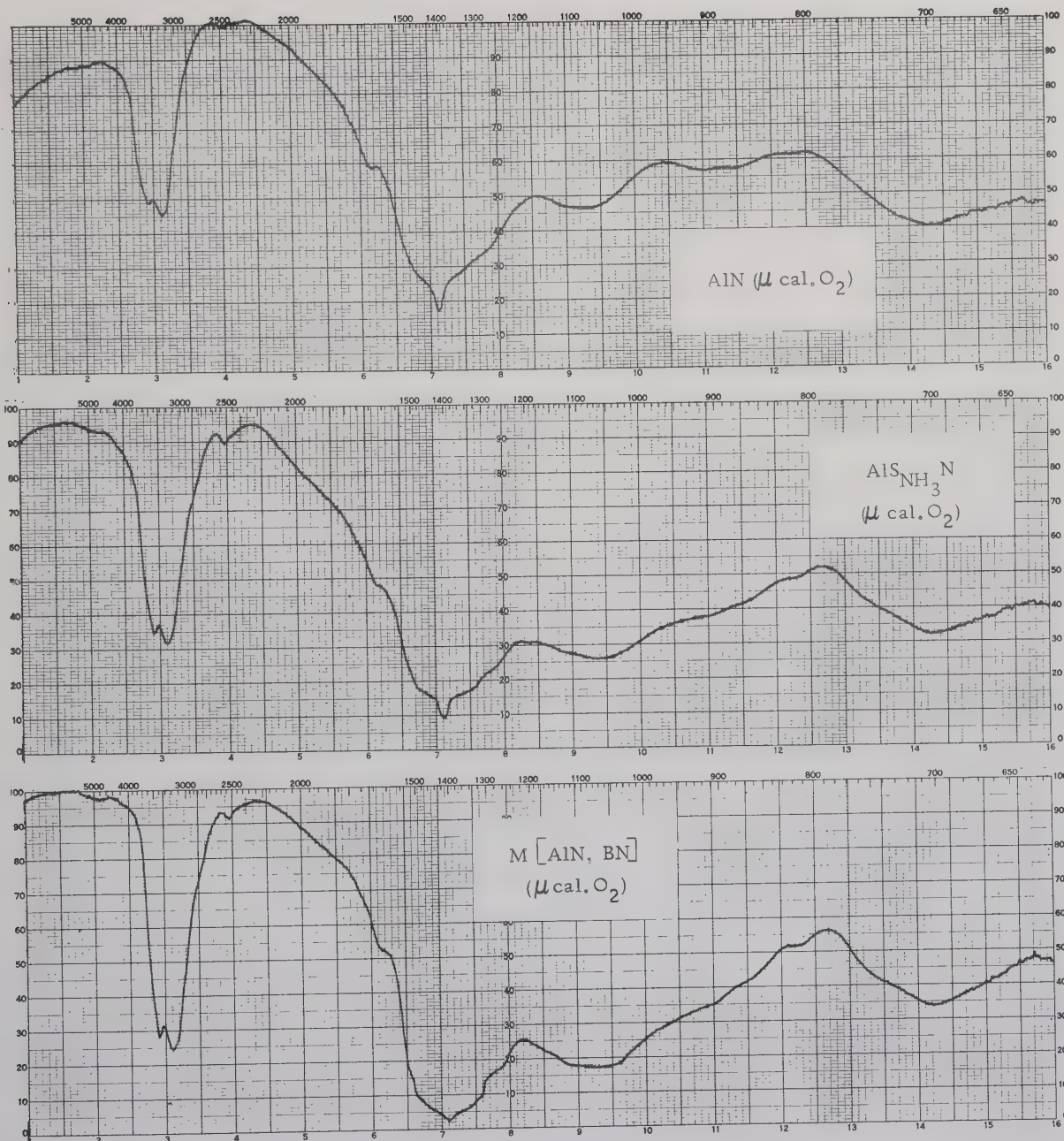


Figure 28 :

Dans l'échantillon $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$, les pics vers 80°C et 138°C rappellent ceux de AlN et BN . Cependant leur intensité est nettement supérieure dans le cas de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium surborohydrogéné. Il faut donc en conclure que ce dernier ne peut pas résulter d'une simple juxtaposition des ammoniacates du borohydrure d'aluminium "normal" et du diborane, mais doit être un composé chimique nouveau provenant de l'action des groupements borohydrogénés sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ dans l'ammoniac liquide. Il en est de même du composé $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$ dont le diagramme microcalorimétrique obtenu est très voisin de celui de $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et n'est pas, pour cette raison, représenté sur la figure 27.

2/ Etude des résidus

Les composés résultant du chauffage à 500°C dans l'oxygène des ammoniacates AlN , $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$ sont des solides blancs, dont les diagrammes de diffraction X mettent en évidence le caractère amorphe.

Les spectres d'absorption I.R. de ces solides, rapportés sur la figure 28, présentent entre eux une très grande ressemblance. Si les liaisons N-H semblent subsister ($3\,500\text{--}3\,000\text{ cm}^{-1}$ et $1\,620\text{ cm}^{-1}$), les liaisons hydrogène et les liaisons B-H ont disparu ($2\,450\text{--}2\,230\text{ cm}^{-1}$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$). D'autre part, le pic d'absorption à $1\,406\text{ cm}^{-1}$ de la vibration BN dans les spectres des ammoniacates est remplacé par une bande large, également intense, entre $1\,550$ et $1\,260\text{ cm}^{-1}$ certainement due à l'absorption concurrente des liaisons B-O. Ces résultats confirment les observations faites lors de l'examen des diagrammes microcalorimétriques de AlN , $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$, et lors de l'analyse thermogravimétrique de AlN (cf. la partie VII de ce chapitre), selon lesquelles il se produit un effondrement de la structure de ces ammoniacates lorsqu'ils sont chauffés dans l'oxygène, et une oxydation des éléments présents (bore et aluminium).

Action du tétrahydrofurane

Comme précédemment pour les dérivés du lithium, il a été procédé à l'étude du comportement dans le tétrahydrofurane (THF) de AlN et $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$. Le premier conduit à un résidu solide couleur brique, le second à un solide blanc.

Les propriétés précédemment étudiées de l'ammoniacate $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$ et en particulier le spectre d'absorption I.R., suffisent pour montrer que le simple fait de mettre en présence les deux ammoniacates du borohydrure d'aluminium solide AlN et du diborane BN qui est un liquide pâteux, conduit à un composé nouveau qui n'est pas un mélange des deux substances initiales. Par ailleurs, cet ammoniacate $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$ s'est révélé très voisin du composé $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (cf. spectres

d'absorption I. R. et analyses microcalorimétriques). Par conséquent, pour alléger l'exposé, l'étude de l'action du tétrahydrofurane sur $M[AlN, BN]$ n'est pas rapportée.

L'étude par diffraction X conduit dans le cas de $AlS_{NH_3}N(THF)$, à l'obtention d'un diagramme représenté sur la figure 29 et met en évidence le caractère amorphe de $AlN(THF)$.

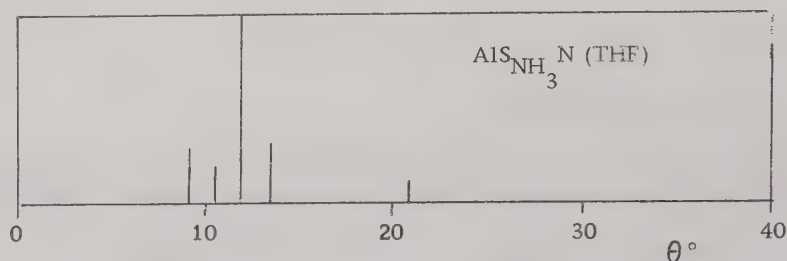


Figure 29 : Diagramme X de $AlS_{NH_3}N(THF)$

Le passage de l'état cristallisé dans AlN à l'état amorphe dans $AlN(THF)$, et au contraire de l'état amorphe pour $AlS_{NH_3}N$ à l'état cristallisé pour $AlS_{NH_3}N(THF)$, montre qu'il y a réaction entre le tétrahydrofurane et les ammoniacates du borohydrure d'aluminium "normal" et surborohydrogéné. D'autre part, si l'échantillon $AlS_{NH_3}N$ était un simple mélange de AlN et BN , le composé résultant de l'action du THF devrait présenter le diagramme X de $BN(THF)$ puisque $AlN(THF)$ est amorphe. Or la figure 29 montre que le diagramme X de $AlS_{NH_3}N(THF)$ est très différent de celui de $BN(THF)$ représenté sur la figure 17. Ce résultat confirme une fois de plus le fait que l'échantillon $AlS_{NH_3}N$ est un composé nouveau et ne résulte pas d'un mélange de AlN et BN .

Les spectres d'absorption I. R. des deux résidus tétrahydrofuraniques sont rapportés sur la figure 30.

Le spectre de $AlN(THF)$ ne présente aucune particularité par rapport aux résidus obtenus par action du tétrahydrofurane sur les ammoniacates déjà étudiés. Il semble que les liaisons N-H subsistent ($3\,400$ et $1\,620\text{ cm}^{-1}$), tandis que les liaisons B-H et les liaisons hydrogène ont disparu ($2\,450$ - $2\,230\text{ cm}^{-1}$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$). La large bande d'absorption entre $1\,550$ et $1\,180\text{ cm}^{-1}$ doit être due à la vibration des liaisons B-O qui s'établissent entre les atomes de bore de AlN et les atomes d'oxygène donateurs d'électrons des molécules de tétrahydrofurane.

Le spectre de $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) diffère par contre très nettement des spectres de AlN (THF) et de BN (THF). Si les bandes des vibrations NH ($3\,400$ et $1\,620\text{ cm}^{-1}$) sont communes aux trois composés, par contre la bande d'absorption des vibrations BN et BO dans la région $1\,540\text{--}1\,120\text{ cm}^{-1}$ est plus large dans $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) que dans AlN (THF) et BN (THF). D'autre part, il apparaît dans le spectre de $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) des pics d'absorption de forte intensité à $3\,250$, $2\,400$, $2\,350$ et $1\,560\text{ cm}^{-1}$. La présence de ces pics semble liée à l'existence de liaisons hydrogène et de vibrations BH dans ce composé. L'absorption de la vibration de déformation BH ($1\,125\text{ cm}^{-1}$) doit être masquée par la forte absorption dans ce domaine de fréquences.

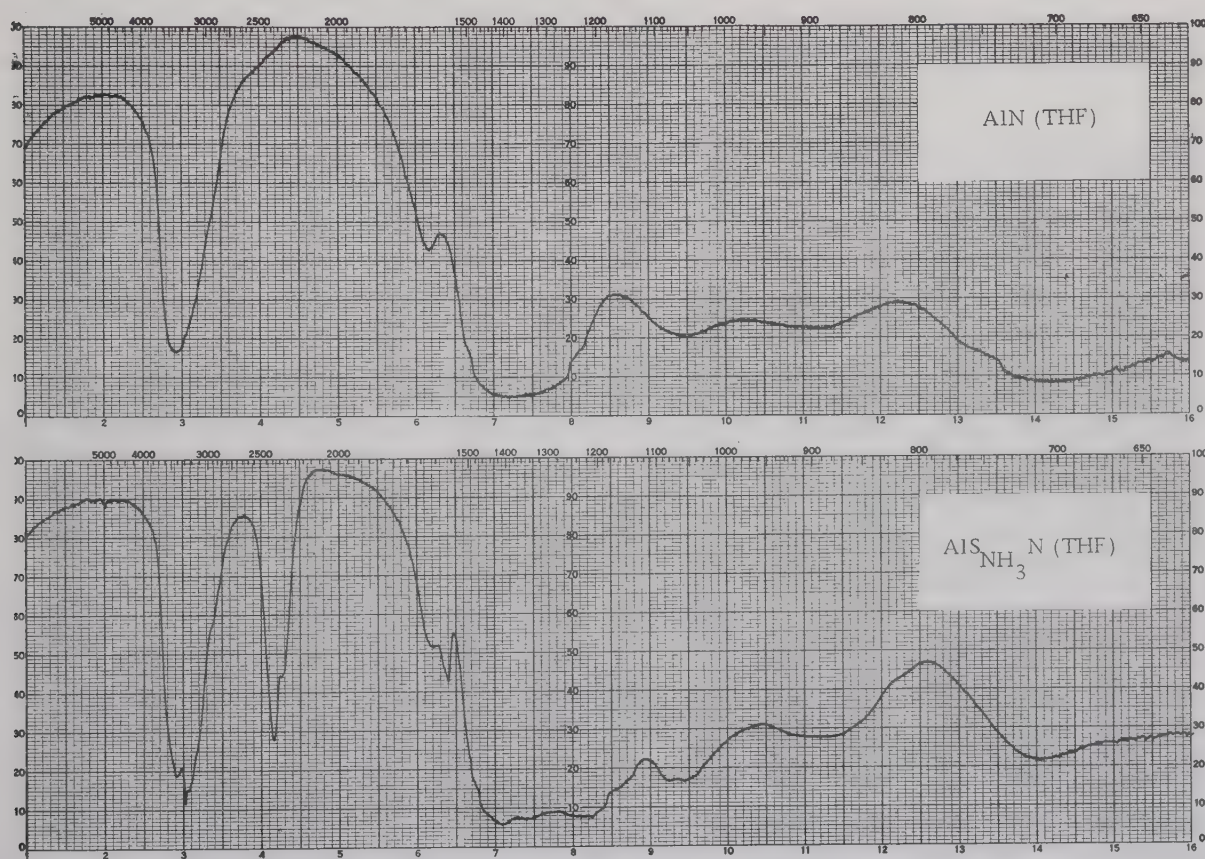


Figure 30

En conclusion, l'action du tétrahydrofurane sur $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ confirme les résultats des études spectrophotométriques et microcalorimétriques, montrant que cet ammoniacate résulte bien de la surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium selon un processus chimique de fixation des groupements borohydrogénés excédentaires.

Conclusions générales sur la surborohydrogénation de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$

Les tentatives effectuées pour surborohydrogéner le borohydrure d'aluminium "normal" et dont les résultats ont été discutés dans ce chapitre, font appel à deux types de méthodes. La première consiste à maintenir plusieurs heures à -120°C le diborane liquide sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ solide ou sur son ammoniacate préalablement formé. Le composé obtenu dans le premier cas par action directe de B_2H_6 en faible quantité sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ pur et transformé ensuite en ammoniacate répertorié $\text{AlS}_{\text{dir. N}}$, est une étape intermédiaire dans la formation du composé noté $\text{AlS}_{\text{NH}_3\text{N}}$ contenant beaucoup plus de diborane et préparé en maintenant B_2H_6 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ en contact dans la liqueur ammoniacale. L'étude comparative par diffraction X et spectrophotométrie d'absorption I.R. des ammoniacates du borohydrure d'aluminium (AlN) et du diborane (BN) d'une part, de l'ammoniacate $\text{AlS}_{\text{dir. N}}$ d'autre part, montre que ce dernier ne résulte pas d'un simple mélange physique des deux premiers mais suppose l'établissement de liaisons hydrogène entre AlN et BN .

L'hétérogénéité de $\text{AlS}_{\text{dir. N}}$, révélée par l'analyse quantitative de ce composé, provient sans doute d'une sédimentation différenciée dans le temps de divers ammoniacates dont les vitesses de formation sont certainement différentes.

D'autre part, l'étude spectrophotométrique I.R. et l'analyse chimique du solide $\text{AlNS}_{\text{clath.}}$ résultant de l'action du diborane liquide sur l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium solide (AlN), montre que ce dernier fixe des molécules B_2H_6 par formation de liaisons hydrogène. La tension de vapeur du diborane est sinon nulle, du moins très faible au-dessus de $\text{AlNS}_{\text{clath.}}$ qui peut donc être manipulé à l'air, à la température ambiante, sans précaution particulière.

La seconde méthode de surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium consiste à utiliser l'ammoniac liquide comme milieu réactionnel dans la réaction entre $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et B_2H_6 . L'ammoniacate résultant, noté $\text{AlS}_{\text{NH}_3\text{N}}$, présente des propriétés (spectre d'absorption I.R., diagramme microcalorimétrique et action du tétrahydrofurane, résidus microcalorimétriques et tétrahydrofuraniques) totalement originales par rapport à celles des ammoniacates du borohydrure d'aluminium "normal" (AlN) et du diborane (BN). Il ne résulte donc pas d'un simple mélange de ces derniers, mais bien d'une réaction de B_2H_6 sur $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ au sein de l'ammoniac liquide. Cette réaction s'accompagne d'une modification profonde de la structure de la molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ avec rupture des liaisons hydrogène entre l'atome d'aluminium et les atomes de bore. Elle conduit, lors de l'évaporation de l'ammoniac, à l'obtention de deux ammoniacates, l'un répondant à la formule $(\text{BH}_2,9.1,7\text{NH}_3)_n$, l'autre provenant certainement de la stabilisation par NH_3 de l'hydrure d'aluminium, $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NH}_3$.

L'hétérogénéité du composé ammoniacaté résultant $\text{AlS}_{\text{NH}_3}^{\text{N}}$, mise en évidence par l'analyse chimique de divers prélèvements de ce dernier et attribuée à l'aluminium dont la teneur varie d'un prélèvement à l'autre, est très probablement due, comme dans le cas de $\text{AlS}_{\text{dir.}}^{\text{N}}$, à la sédimentation différenciée dans le temps des deux ammoniacates $(\text{BH}_2, 9.1, 7 \text{ NH}_3)_n$ et $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NH}_3$ formés avec des vitesses différentes lors du réchauffement de la liqueur ammoniacale.

Enfin, l'étude spectrophotométrique I.R. de l'échantillon formé par mélange à température ambiante de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium AlN (solide) et de l'ammoniacate du diborane BN (liquide pâteux), et noté $\text{M}[\text{AlN}, \text{BN}]$, indique la formation d'un composé nouveau.

VI - PROPRIETES DES COMPOSES AMMONIACATES DERIVANT DU BOROHYDRURE MIXTE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM

Les ammoniacates étudiés dans cette série et dont la nomenclature figure dans le tableau XXVII, dérivent du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$. Ce dernier peut être considéré comme résultant de la surborohydrogénation du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ par le borohydrure de lithium LiBH_4 et les observations expérimentales faites lors de sa préparation (cf. chapitre V) tendaient à démontrer l'existence d'un composé d'addition entre $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et LiBH_4 . L'étude des propriétés de l'ammoniacate du borohydrure mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, rapportée ci-après, doit permettre d'infirmer ou de confirmer cette hypothèse.

TABLEAU XXVII

Composés	Notations
Ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium "normal"	LiAlN
Ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium surborohydrogéné par action du diborane dans l'ammoniac liquide	$\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}^{\text{N}}$
Mélange à température ordinaire, des ammoniacates de $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ et B_2H_6	$\text{M}[\text{LiAlN}, \text{BN}]$

Aspect physique et formule

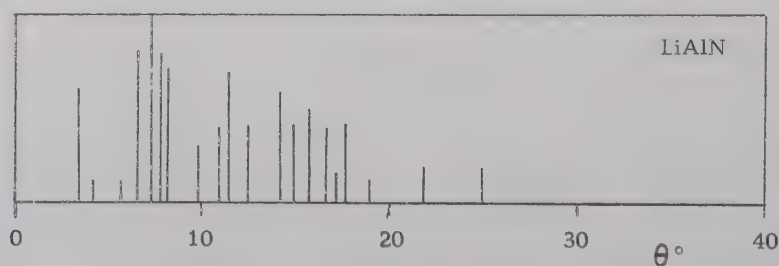
Le tableau XXVIII ci-après résume quelques propriétés, rapportées antérieurement, de ces composés ammoniacatés. Ainsi qu'il a été précisé lors de l'étude préparative, les analyses effectuées sur les ammoniacates du borohydrure mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ "normal" et surborohydrogéné mettent en évidence un excès de borohydrure de lithium introduit initialement par rapport à la quantité de borohydrure d'aluminium distillé. Une grande prudence s'impose donc quant à l'interprétation des propriétés de ces composés.

TABLEAU XXVIII

Composés	LiAlN	$\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$	M $\text{LiAlN} \cdot \text{BN}$
Aspect physique	solide blanc	solide pâteux	pâteux
Composition	$\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot 0,5 \text{LiBH}_4 \cdot 12,2 \text{NH}_3$	$\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4 \cdot 0,82 \text{LiBH}_4 \cdot 2,08 \text{BH}_3 \cdot 17,5 \text{NH}_3$	
Réactivité	stabilité comparable à celle de AlN	Explosion sur papier "Kleenex" à l'air	

Etude spectrale

Parmi les trois ammoniacates considérés, seul LiAlN est solide. L'analyse par diffraction X de ce composé conduit à l'obtention d'un diagramme représenté sur la figure 31 ci-après :

Figure 31 : Diagramme X de LiAlN

Ce diagramme diffère totalement de celui de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium AlN (fig. 25). D'autre part, pour l'ammoniacate du borohydrure de lithium LiN , il a été impossible de mettre en évidence des raies de diffraction X. Il faut donc conclure de cette étude que le composé ammoniacaté LiAlN obtenu par action de l'ammoniac sur le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, n'est pas un simple mélange résultant de la juxtaposition de LiN et AlN .

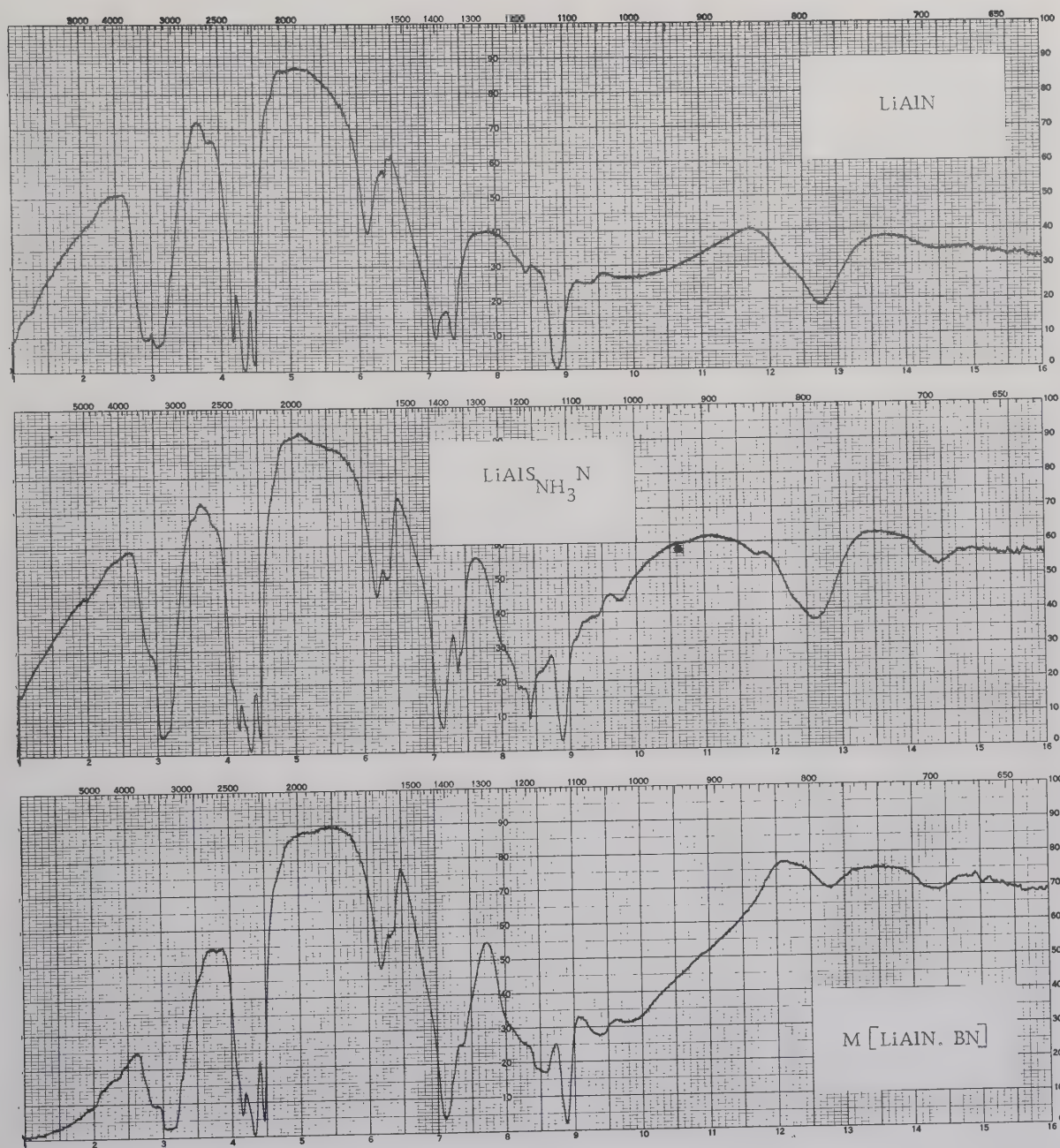


Figure 32

Les spectres d'absorption I.R. de LiAlN , $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{M}[\text{LiAlN}, \text{BN}]$ sont rapportés sur la figure 32. Le spectre de l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium "normal" (LiAlN) présente certaines analogies avec ceux des ammoniacates du borohydrure d'aluminium AlN et du borohydrure de lithium LiN . En effet, les bandes à $1\,360$ (liaisons hydrogène) et 788 cm^{-1} caractéristiques de AlN et la bande à $3\,450\text{ cm}^{-1}$ (vibrations NH) présentée par LiN , coexistent. Cependant, la bande à $2\,450\text{ cm}^{-1}$ dans la région des vibrations de valence BH et le triplet à $1\,211$, $1\,203$ et $1\,192\text{ cm}^{-1}$ (vibrations BH_2) de AlN ont pratiquement disparu, ainsi que les bandes à $1\,330$, $1\,283$ et 983 cm^{-1} de LiN . D'autre part, le spectre de LiAlN présente une bande à $1\,570\text{ cm}^{-1}$ relativement intense par rapport à la bande de déformation NH à $1\,620\text{ cm}^{-1}$ et attribuée dans le cas de l'ammoniacate du diborane BN aux liaisons hydrogène. Cette absorption à $1\,570\text{ cm}^{-1}$ n'existe pas dans le spectre de AlN , tandis que dans celui de LiN , elle ne se traduit que par un faible épaulement sur le flanc de la bande à $1\,620\text{ cm}^{-1}$.

Or, lors de la préparation de $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ par action du borohydrure d'aluminium liquide sur le borohydrure de lithium solide, les observations effectuées -en particulier le fait qu'à température ambiante, toute trace de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liquide ($E_b = 44,5^\circ\text{C}$) ait disparu (cf. chapitre V)- sembleraient montrer que le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium ne résulte pas d'une simple absorption du borohydrure d'aluminium liquide par le borohydrure de lithium solide. Ce fait est donc confirmé par les résultats de l'étude comparative par spectrophotométrie d'absorption I.R. des ammoniacates AlN et LiN d'une part, LiAlN d'autre part. En conclusion, le borohydrure mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ doit se former par l'établissement de liaisons hydrogène entre les molécules LiBH_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

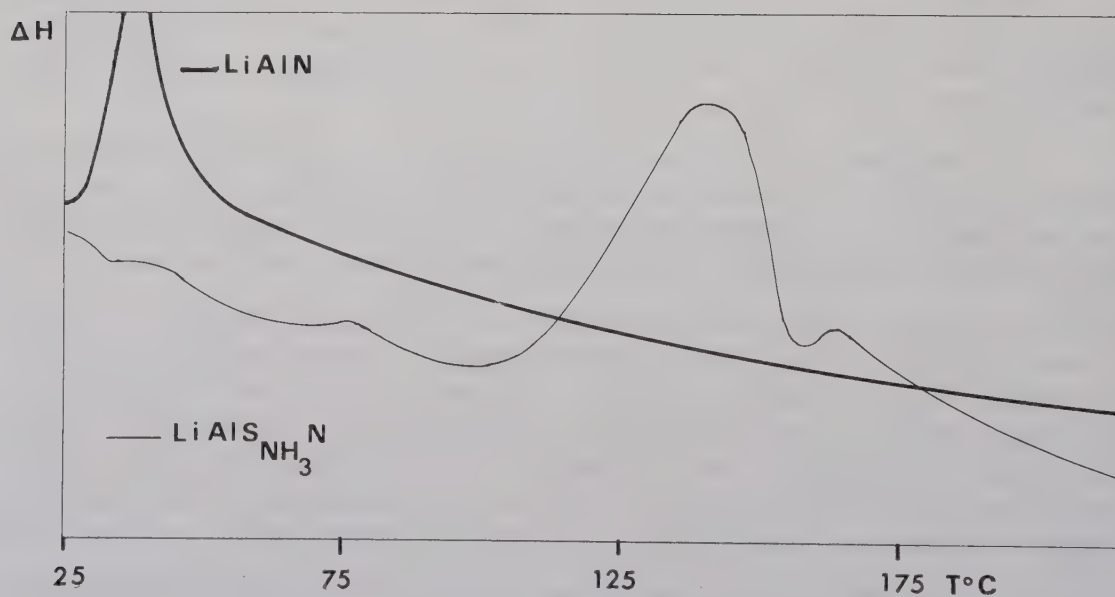
Il est alors intéressant de comparer au composé précédent celui résultant de la surborohydrogénation de $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ par action du diborane dans l'ammoniac liquide. Le spectre d'absorption I.R. de ce composé ammoniacaté $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ est différent de celui de l'ammoniacate du borohydrure "normal" LiAlN . Par rapport à ce dernier, il apparaît deux bandes vers $2\,340$ (épaulement) et $2\,450\text{ cm}^{-1}$, et la bande à $1\,570\text{ cm}^{-1}$ est nettement plus marquée (liaisons hydrogène). D'autre part, le triplet à $1\,211$, $1\,203$ et $1\,192\text{ cm}^{-1}$ réapparaît (vibrations BH_2), et l'intensité de ces bandes devient supérieure à l'intensité de la bande à $1\,360\text{ cm}^{-1}$, contrairement au cas de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium AlN . Cette dernière observation est intéressante, car elle confirme les résultats précédents tendant à démontrer que l'ammoniacate $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ est une combinaison chimique entre $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ et B_2H_6 au sein de l'ammoniac liquide, et non un simple mélange des ammoniacates de ces deux composés. Cette hypothèse est étayée par l'examen du spectre d'absorption I.R. d'un tel mélange $\text{M}[\text{LiAlN}, \text{BN}]$, différent de celui de $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et pouvant être considéré comme la juxtaposition des spectres des deux constituants LiAlN et BN .

Pour conclure cette étude, il importe de comparer la surborohydrogénation du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ d'une part, du borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ d'autre part. Dans les deux cas, l'action du diborane dans l'ammoniac liquide conduit à l'obtention de composés ammoniacatés $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ et $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ surborohydrogénés selon un processus chimique. Cependant, le caractère " $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ " conservé dans le premier cas (présence des bandes d'absorption I.R. à $1\,360$ et 788 cm^{-1}), a disparu dans l'ammoniacate $\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$. Or, pour ce dernier composé, il a été montré que l'action du diborane sur le borohydrure d'aluminium au sein de l'ammoniac liquide, provoque l'effondrement de la structure $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ par rupture des ponts hydrogène entre l'atome d'aluminium et les atomes de bore. Il faut donc admettre que la formation du borohydrure mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ par établissement de liaisons intermoléculaires entre le borohydrure d'aluminium et le borohydrure de lithium, stabilise la molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et évite sa destruction par action ultérieure du diborane.

Microcalorimétrie

1/ Diagrammes

Les diagrammes résultant du chauffage à 500°C dans l'oxygène des ammoniacates LiAlN et $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ sont rapportés sur la figure 33 ci-après.



Diagrammes microcalorimétriques de LiAlN et $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$

Fig. 33

Le composé LiAlN donne lieu à un pic très intense à 28°C , comparable au pic à 36°C de LiN (fig. 20). Cependant, il ne présente aucun phénomène

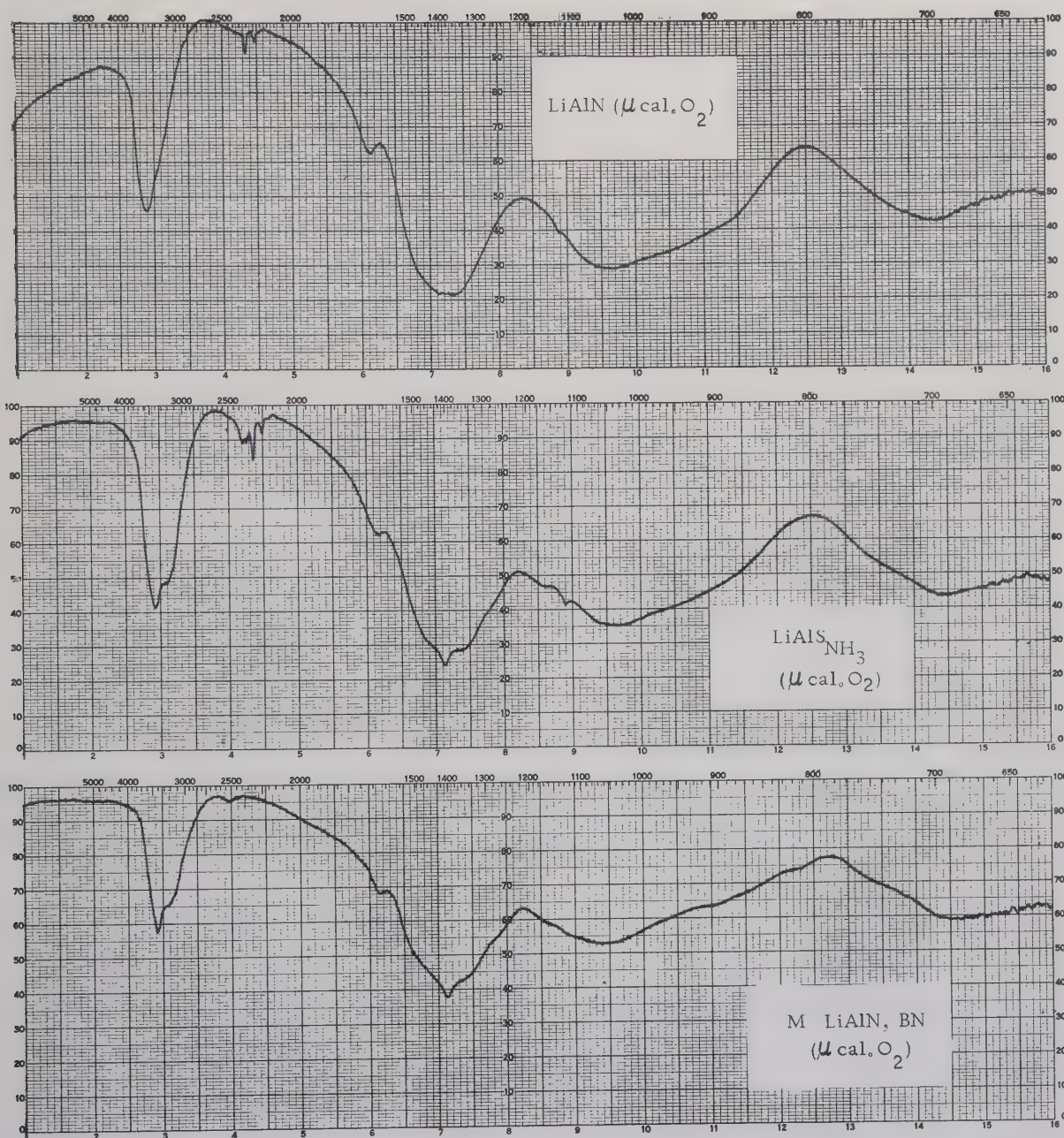


Figure 34

à 138°C contrairement à AlN (fig. 27). Ceci démontre, tout comme les résultats de spectrophotométrie d'absorption I.R., que l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium résulte d'une réaction d'addition entre LiBH_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et constitue un composé nouveau et non pas une simple juxtaposition des ammoniacates LiN et AlN.

De même, l'ammoniacate $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ est un composé différent des ammoniacates LiAlN et BN. En effet, les caractéristiques des diagrammes microcalorimétriques de ces derniers (fig. 33 et 16), en particulier le pic à 28°C de LiAlN, ont disparu dans le diagramme de $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ qui présente par ailleurs une vague très accusée à 106°C absente dans LiAlN et BN.

Les phénomènes microcalorimétriques observés avec le composé $\text{M}[\text{LiAlN}, \text{BN}]$ rappellent par contre dans une certaine mesure, ceux constatés dans le cas de LiAlN et BN. Il n'a pas été jugé utile de rapporter le diagramme correspondant sur la figure 33, à cause de son manque de netteté.

2/ Etude des résidus

Les diagrammes de diffraction X des solides blancs résultant du traitement à 500°C en présence d'oxygène des ammoniacates considérés, mettent en évidence leur caractère amorphe.

Les spectres d'absorption I.R. de ces résidus sont représentés sur la figure 34. Dans LiAlN ($\mu\text{cal.O}_2$), les bandes de vibration BH ($2\,500\text{--}2\,230\text{ cm}^{-1}$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$) ont pratiquement disparu contrairement à ce qui est observé pour LiN ($\mu\text{cal.O}_2$) (fig. 22). La bande à $3\,210\text{ cm}^{-1}$ présentée par AlN ($\mu\text{cal.O}_2$) (fig. 28) a également disparu dans le cas de LiAlN ($\mu\text{cal.O}_2$).

Le spectre I.R. de $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ ($\mu\text{cal.O}_2$) diffère de celui de LiAlN ($\mu\text{cal.O}_2$) par la présence dans le premier d'une bande à $3\,210\text{ cm}^{-1}$ et d'une absorption plus importante des vibrations de valence et de déformation BH ($2\,500\text{--}2\,230\text{ cm}^{-1}$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$). Le renforcement de ces dernières vibrations ne peut provenir de la présence, dans $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ ($\mu\text{cal.O}_2$), de BN ($\mu\text{cal.O}_2$) car ce composé ne présente aucune liaison B-H (fig. 15).

Quant à l'échantillon $\text{M}[\text{LiAlN}, \text{BN}]$ ($\mu\text{cal.O}_2$), son spectre ne présente aucune particularité par rapport à ceux de LiAlN ($\mu\text{cal.O}_2$) et BN ($\mu\text{cal.O}_2$) représentés sur les figures 34 et 15.

Ces résultats sont en accord avec les conclusions précédemment énoncées, concernant l'existence d'un composé d'addition $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ et le processus

chimique de surborohydrogénation dans l'ammoniac liquide de ce borohydrure mixte conduisant à l'ammoniacate $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$. La large bande d'absorption entre $1\,550$ et $1\,230\text{ cm}^{-1}$, présente dans les spectres des trois résidus microcalorimétriques étudiés, est imputable à l'absorption concurrente des vibrations BN ($1\,406\text{ cm}^{-1}$) et BO, se manifestant dans la même bande.

D'autre part, l'examen spectrophotométrique I.R. et microcalorimétrique de l'échantillon $\text{M}[\text{LiAlN}, \text{BN}]$ obtenu en ajoutant l'ammoniacate du diborane (BN) à celui du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium (LiAlN) à la température ambiante, montre que, dans ces conditions, il n'y a pas de formation d'un composé nouveau mais simplement une juxtaposition de LiAlN et de BN. Pour cette raison, il n'a pas été jugé utile de poursuivre l'étude de l'action du tétrahydrofurane sur le mélange $\text{M}[\text{LiAlN}, \text{BN}]$.

Action du tétrahydrofurane

L'action du tétrahydrofurane sur les ammoniacates LiAlN et $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ conduit à l'obtention de résidus solides blancs. Tout comme dans le cas des dérivés ammoniacatés du borohydrure d'aluminium, les composés LiAlN cristallisé et $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ amorphe conduisent respectivement dans le THF, à des solides LiAlN (THF) amorphe et $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) cristallisé (fig. 35). Le passage de l'état cristallisé à l'état amorphe pour LiAlN et de l'état amorphe à l'état cristallisé pour $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ au terme de l'action du tétrahydrofurane, montre qu'il y a réaction entre ce solvant et les ammoniacates de départ.

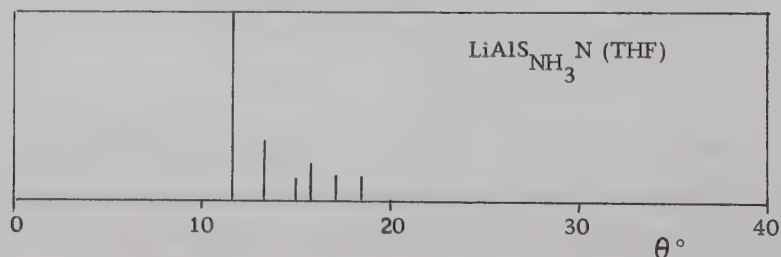


Figure 35: Diagramme X de $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF)

L'échantillon LiAlN (THF) est donc amorphe, tout comme AlN (THF), alors que LiN (THF) est cristallisé (fig. 23). Ces résultats indiquent une fois de plus que l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium (LiAlN) n'est pas un simple mélange des ammoniacates LiN et AlN car dans le cas contraire, le diagramme X du résidu tétrahydrofuranique LiN (THF) devrait se retrouver dans LiAlN (THF). L'existence du composé nouveau LiAlN , obtenu par action de l'ammoniac sur $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, confirme les observations faites lors de la préparation de ce dernier, montrant ainsi que le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, déjà avant toute

action de l'ammoniac, résulte bien d'une réaction d'addition entre les borohydrures LiBH_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Pour terminer cette étude, il importe de comparer les solides $\text{LiAlN}(\text{THF})$ et $\text{BN}(\text{THF})$ avec $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}(\text{THF})$.

Tandis que $\text{LiAlN}(\text{THF})$ est amorphe, les échantillons $\text{BN}(\text{THF})$ et $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}(\text{THF})$ sont cristallisés. Cependant, les diagrammes de diffraction X de ces deux derniers composés sont différents (fig. 17 et 35). Il faut donc en conclure, en accord avec les résultats précédemment acquis (études spectrophotométrique I.R. et microcalorimétrique), que l'ammoniacate $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ est un composé nouveau par rapport aux deux ammoniacates LiAlN et BN . Il est rappelé que ce composé est formé par action de l'ammoniac sur le borohydrure mixte de lithium et d'aluminium surborohydrogéné. La surborohydrogénation de $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ est donc un processus chimique.

Les spectres d'absorption I.R. de ces deux composés sont rapportés sur la figure 36.

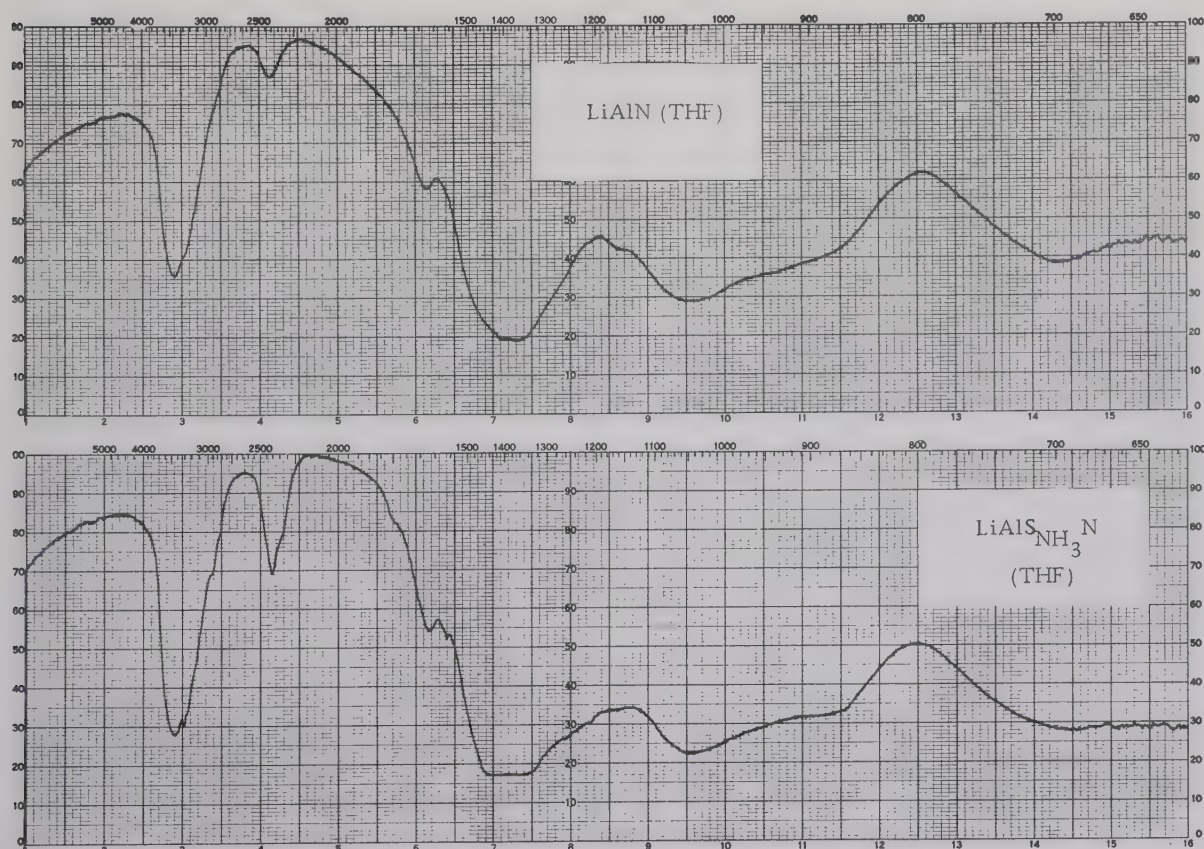


Figure 36

D'une façon générale, les bandes d'absorption dans le spectre de $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) sont plus intenses que dans celui de LiAlN (THF). Le premier composé présente en outre, par rapport au second, deux bandes vers $3\,300$ et $1\,560\text{ cm}^{-1}$ situées sur le flanc des bandes très intenses à $3\,450$ et $1\,400\text{ cm}^{-1}$, et qui sont de ce fait assez mal résolues. D'autre part, le spectre de $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ (THF) diffère nettement de celui de BN (THF) qui présente plusieurs bandes d'absorption intenses entre $1\,250$ et 650 cm^{-1} .

En conclusion, les résultats de l'action du tétrahydrofurane sur LiAlN et $\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$ confirment donc le caractère original de ces composés par rapport aux ammoniacates LiN et AlN pour le premier et par rapport à LiAlN et BN pour le second, et permettent d'écarter l'hypothèse de simples mélanges physiques.

Conclusions générales sur la surborohydrogénation du composé $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$

L'étude des propriétés de l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium (LiAlN) montre que la formation de ce composé ne relève pas de la simple juxtaposition des ammoniacates des borohydrures de lithium (LiN) et d'aluminium (AlN). L'hypothèse d'une absorption purement physique de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ liquide par LiBH_4 solide doit donc être écartée, le borohydrure mixte $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ résultant certainement de l'établissement de liaisons hydrogène entre ces deux molécules.

L'examen comparatif des propriétés des ammoniacates du diborane (BN) et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium "normal" (LiAlN) d'une part, de l'ammoniacate de ce borohydrure surborohydrogéné ($\text{LiAlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$) d'autre part, révèle que ce dernier n'est pas un simple mélange des deux premiers mais est formé par la combinaison chimique entre $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ et B_2H_6 . Cependant, cette surborohydrogénation chimique respecte l'intégrité de la molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, contrairement à ce qui se produit dans le cas de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium ($\text{AlS}_{\text{NH}_3}\text{N}$) non combiné au borohydrure de lithium. Il faut donc admettre que les liaisons hydrogène dans la formation du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium, stabilisent la molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ et évitent sa destruction par action ultérieure du diborane.

VII - ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE DE L'AMMONIACATE DU BOROHYDRURE D'ALUMINIUM "NORMAL"

Les diagrammes de microcalorimétrie en capsule sertie et en atmosphère d'oxygène de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium "normal" AlN ,

montrent un pic très intense vers 138°C. Pour tenter d'expliquer ce phénomène exothermique, il a été procédé à l'étude de AlN par thermogravimétrie.

Il a été vérifié, lors des analyses microcalorimétriques de AlN, que la température à laquelle se produit le pic exothermique (138°C) est indépendante de la vitesse de montée en température en fonction du temps. Il est donc possible de comparer les diagrammes de microcalorimétrie avec les courbes de thermogravimétrie réalisées en vitesse de montée en température infiniment lente. Dans ces dernières expériences, l'échantillon est pesé à la balance Mac Bain jusqu'au poids constant pour différentes valeurs de la température. Les résultats sont exprimés en portant la perte de poids en fonction de la température.

Plusieurs analyses thermogravimétriques de AlN ont été effectuées en opérant soit à pression atmosphérique en présence d'azote ou d'oxygène, soit sous pression réduite de $5 \cdot 10^{-2}$ ou de $5 \cdot 10^{-5}$ torr. Les résultats ainsi obtenus ont été complétés par l'examen des spectres d'absorption I.R. et l'analyse chimique des résidus issus des expériences de thermogravimétrie.

Analyse thermogravimétrique à pression atmosphérique sous azote sec

L'azote à 99,998 % passe avec un très faible débit (une bulle toutes les 30 secondes) dans des pièges maintenus à - 78°C, disposés avant l'appareillage et destinés à condenser les traces de vapeur d'eau présentes dans ce gaz.

Trois analyses ont été effectuées dans ces conditions. La première, faite à 0°C sur l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium AlN fraîchement préparé et recueilli par réchauffement de la liqueur ammoniacale jusqu'à - 5°C, représente la cinétique de la perte d'ammoniac (fig. 37). Cette expérience met en évidence une perte d'ammoniac de 16,3 % au terme de 15 minutes environ après la mise en place du composé dans la balance. Il s'agit ici certainement d'ammoniac lié physiquement de façon très faible (clathrate). D'autre part, les analyses effectuées sur l'échantillon ainsi privé d'ammoniac et sur l'ammoniacate recueilli non plus à - 5°C, mais directement à 0°C comme il est procédé ordinairement, conduisent à attribuer à ces composés la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{NH}_3$. La teneur initiale en ammoniac à - 5°C est donc environ 8,6 NH_3 , car la perte de 16,3 % représente 2,1 moles NH_3 par $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$.

Les deux expériences cinétiques suivantes effectuées à 10 et 20°C à partir de l'ammoniacate fraîchement préparé et recueilli à 0°C, montre que ce dernier qui répond ainsi à la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{NH}_3$, est stable. En effet, la perte d'ammoniac à ces deux températures n'est respectivement que de 1,38 et 1,87 % (fig. 38), ce qui traduit une composition finale à 20°C correspondant à $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,3 \text{NH}_3$.

Enfin, lorsque la température des échantillons issus des deux expériences précédentes (à 10 et 20°C) est élevée jusqu'à 70°C par paliers successifs il est constaté tout d'abord une perte de poids correspondant au départ d'ammoniac, puis une stabilité pondérale apparente suivie elle-même d'une reprise de poids. Les deux courbes de perte de poids, représentées sur la figure 39, ont été obtenues en portant pour chaque valeur de la température correspondant aux paliers expérimentaux, la valeur de la perte de poids constatée à l'instant où la perte d'ammoniac vient juste d'être compensée par le gain de poids (palier pondéral apparent). Elles traduisent la reproductibilité des mesures portant sur l'évolution de AlN. Cependant, il n'est pas possible de retenir les valeurs de la perte de poids de la figure 39 comme représentant exclusivement la perte d'ammoniac (tout au moins au-dessus de 20°C) à cause de la tendance très nette à un gain de poids, observée expérimentalement et signalée précédemment, se manifestant dès 30°C concurremment au départ d'ammoniac. Bien que ces expériences soient conduites en atmosphère d'azote (sec), il a semblé plausible d'incriminer l'oxygène comme responsable de ce gain de poids. Ce gaz, présent comme impureté dans l'azote, risque également de rester dans le système expérimental à cause des difficultés rencontrées pour remplacer totalement par l'azote, l'air initialement présent dans la balance.

Cette tendance à un gain de poids se retrouve encore plus nettement lors des expériences d'analyse thermogravimétrique de AlN sous une pression partielle d'oxygène voisine de 10^{-2} torr.

Analyse thermogravimétrique sous 10^{-2} torr d'oxygène

Cette pression partielle d'oxygène est obtenue en établissant dans la balance une pression d'air résiduel voisine de 5.10^{-2} torr. Comme il a été indiqué précédemment, l'ammoniacate AlN de départ, fraîchement préparé et recueilli à 0°C, répond à la formule $Al(BH_4)_3.6,5 NH_3$ et est stable à cette température à pression atmosphérique sous azote sec. Le stockage de cet ammoniacate à - 18°C en flacon bouché permet d'éviter toute évolution ultérieure.

L'ammoniacate soumis à une pression réduite voisine de 5.10^{-2} torr, accuse une perte d'ammoniac de 2,3 % à 0°C (fig. 40) et de 4,4 % à 20°C. Ces faibles valeurs des pertes de poids, légèrement supérieures à celles constatées sous azote à pression atmosphérique (1,87 % à 20°C), mettent en évidence, tout comme ces dernières, la stabilité de AlN. La teneur en ammoniac de ce composé, initialement égale à $6,5 NH_3$ (après recueillage à 0°C et stockage à - 18°C en flacon bouché), est encore de $6 NH_3$ après un traitement de six jours à 20°C sous pression réduite.

La tendance que montre l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium (AlN) à augmenter le poids dans l'azote à pression atmosphérique dès 30°C, est encore beaucoup plus nette dans les conditions présentes (10^{-2} torr d'oxygène). Cette

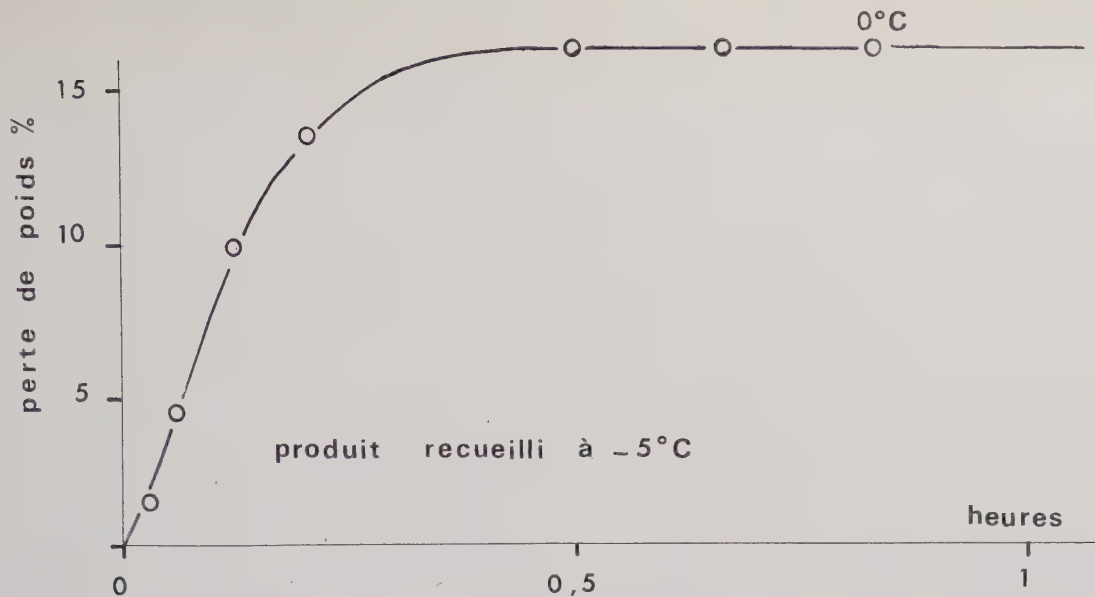


Fig. 37

Figure 37 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous azote sec à la pression atmosphérique.

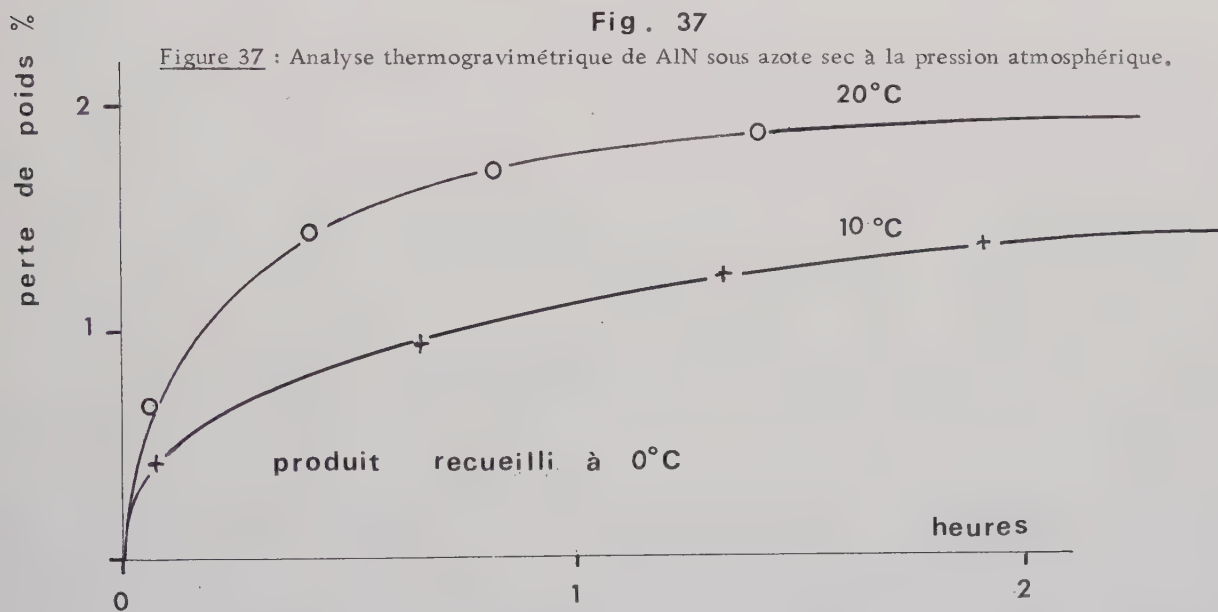


Fig. 38

Figure 38 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous azote sec à la pression atmosphérique.

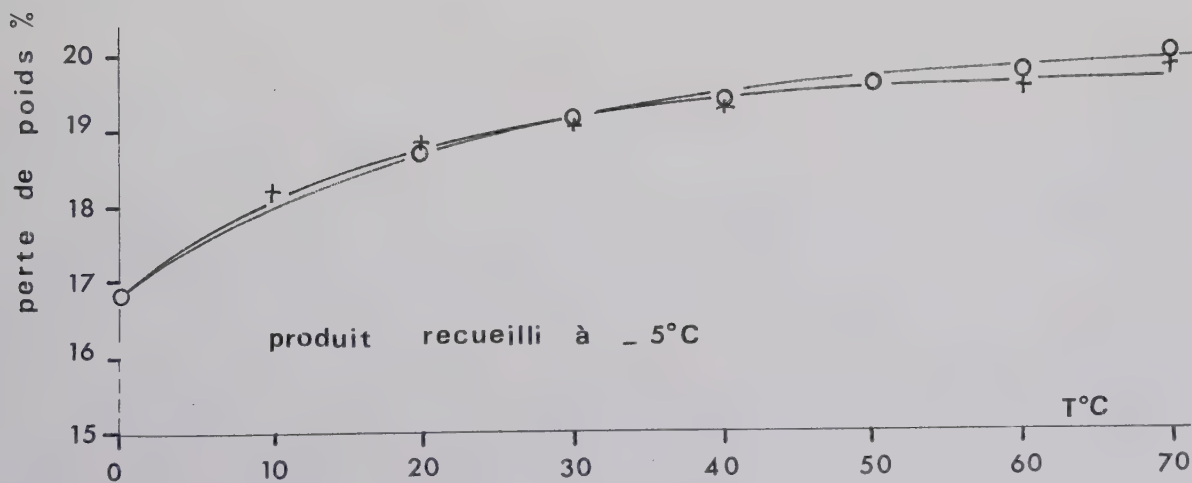


Fig. 39

Figure 39 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous azote sec à la pression atmosphérique.

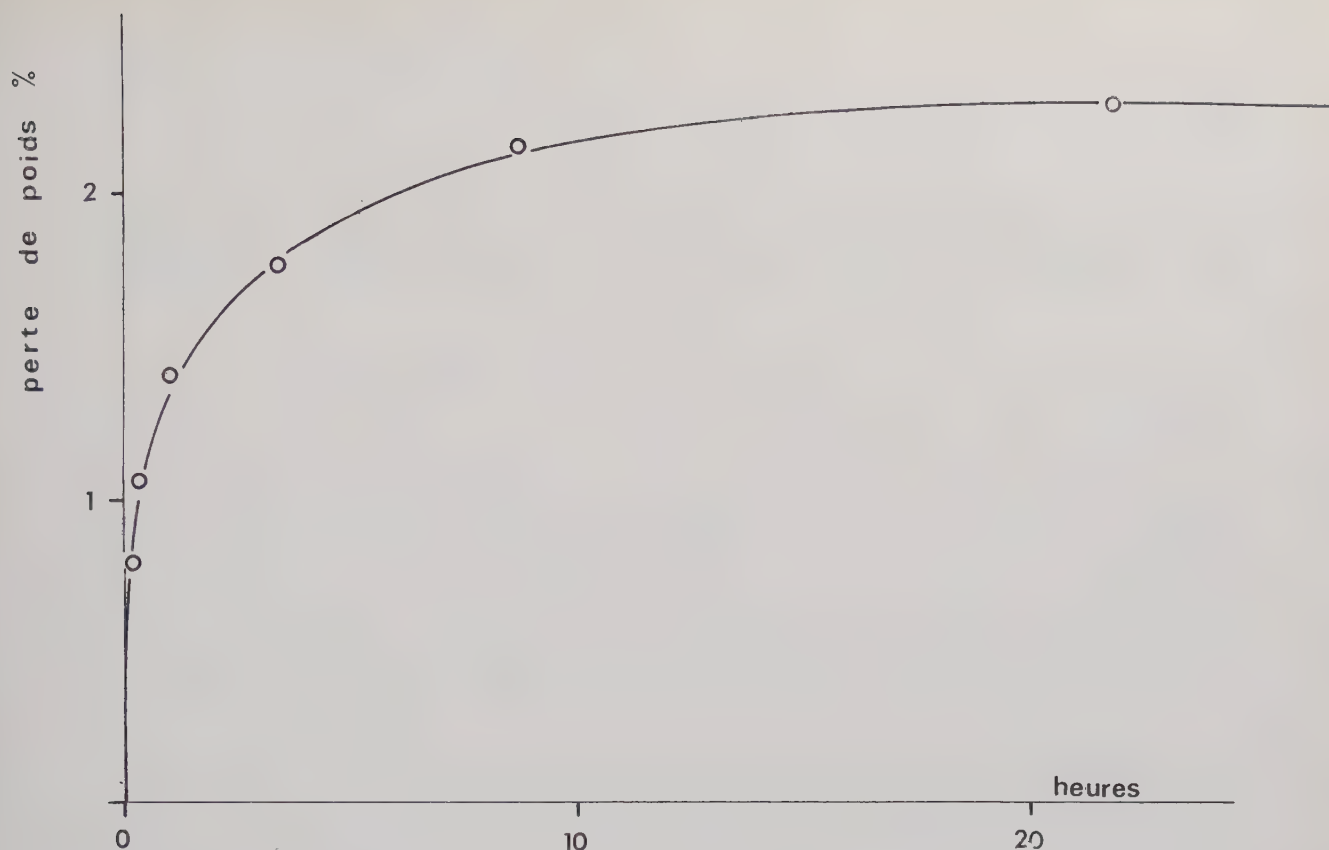


Fig. 40

Figure 40 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous 10^{-2} torr d'oxygène.

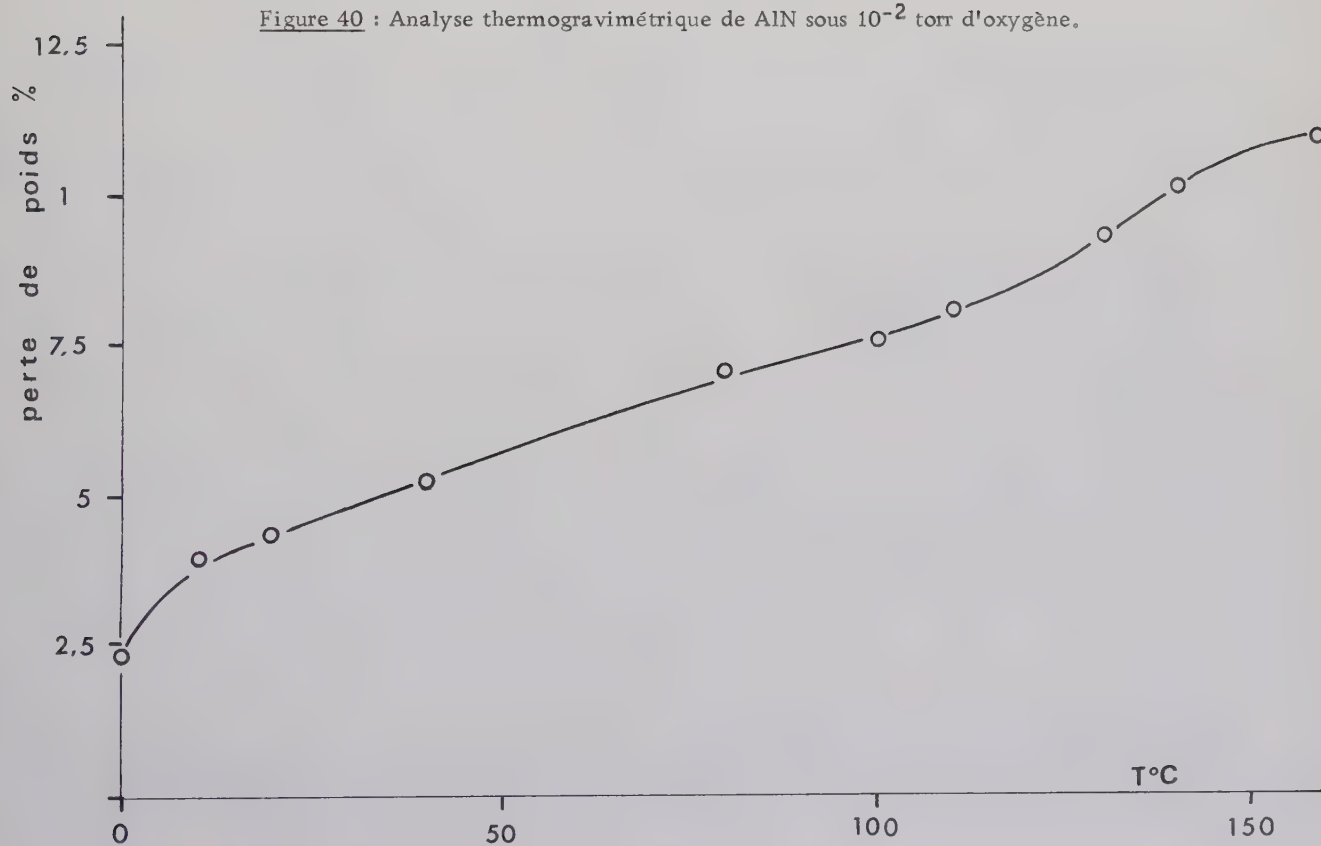


Fig. 41

Figure 41 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous 10^{-2} torr d'oxygène.

observation étaye l'hypothèse d'une oxydation de l'ammoniacate AlN ayant lieu concurremment à la perte d'ammoniac. La reprise de poids se manifestant très nettement à 30°C, il faut en conclure que la vitesse de la réaction d'oxydation de AlN est déjà importante dès cette température sous 10^{-2} torr d'oxygène.

La courbe de perte de poids (apparente) en fonction de la température, représentée sur la figure 41, est obtenue de la même manière que celle de la figure 39 en portant pour chaque palier de la température, la valeur de la perte de poids correspondant à l'instant où la reprise de poids compense juste la perte d'ammoniac (palier pondéral apparent). L'existence d'un point d'inflexion présenté par cette courbe vers 140°C confirme l'étude microcalorimétrique de AlN, montrant qu'à cette température interviennent simultanément une perte de poids anormalement élevée et une oxydation très importante (pic exothermique dans le diagramme de microcalorimétrie de AlN représenté sur la figure 27). L'examen de ces phénomènes par spectrophotométrie d'absorption I.R. est rapporté ultérieurement.

Pour préciser le gain de poids du borohydrure d'aluminium intervenant concurremment à la perte d'ammoniac et attribué à une oxydation de AlN, il a été procédé à l'analyse thermogravimétrique de ce composé sous une pression d'oxygène égale à la pression atmosphérique.

Analyse thermogravimétrique sous une pression d'oxygène voisine de 760 torrs

L'opération est effectuée sous un très faible débit d'oxygène séché au préalable (une bulle toutes les 30 secondes). Les résultats obtenus confirment l'oxydabilité de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium.

A 20°C, contrairement aux analyses précédentes effectuées sous faible pression partielle d'oxygène (10^{-2} torr) et dans lesquelles la vitesse d'oxydation est pratiquement nulle (aucune reprise de poids ne se manifeste alors), un gain apparent de poids égal à 18,9 % est constaté. L'expérience correspondante est rapportée sur la figure 42. Lorsque la substance issue de l'expérience précédente est ensuite soumise au traitement thermique (paliers successifs de température jusqu'à poids constant), la perte de poids l'emporte sur le gain dû à l'oxydation (fig. 43). Vers 170°C, le bilan de ces deux phénomènes concurrents est nul, l'ammoniacate ayant alors perdu autant de matières volatiles qu'il a gagné d'oxygène. A 400°C, l'évolution du produit se solde finalement par une perte en poids égale à 10,59 % du poids initial de l'échantillon (recueilli à 0°C).

Ainsi à 20°C, sous une pression d'oxygène voisine de 760 torrs, l'oxydation l'emporte sur la perte d'ammoniac. Ce fait montre la très grande réactivité de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium vis-à-vis de l'oxygène. D'autre part, la courbe de variation de poids en fonction de la température (fig. 43) présente un

point d'inflexion vers 140°C , en accord avec les résultats précédemment obtenus lors de l'étude microcalorimétrique de AlN et de l'analyse thermogravimétrique sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-2} torr.

Afin d'examiner la perte d'ammoniac en l'absence d'oxydation concurrente, des expériences ont été effectuées sous une pression réduite de l'ordre de 5.10^{-5} torr.

Analyse thermogravimétrique sous une pression réduite voisine de 5.10^{-5} torr

Le vide est obtenu dans la thermobalance par un ensemble pompe à palettes-pompe à diffusion de mercure. Un piège à azote liquide est placé entre ce dispositif et l'appareillage lui-même. La pression résiduelle, mesurée au niveau de l'échantillon par une jauge à ionisation à cathode froide, diminue au cours du temps tandis que la perte d'ammoniac devient plus faible. Pendant la plus grande partie de l'opération, à l'exception du début et de la fin où elle est respectivement de 4.10^{-4} et 10^{-6} torr, elle se maintient approximativement à 5.10^{-5} torr.

Trois expériences de perte d'ammoniac sous pression réduite ont été effectuées à 26 , 50 et 105°C . Elles sont représentées sur les figures 44, 45 et 46, et comparées avec un changement approprié des échelles, sur la figure 47. La substance répond initialement à la composition $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{NH}_3$. Afin d'examiner si le produit était encore susceptible d'évoluer au terme du traitement thermique à 105°C , sa température a été élevée jusqu'à 400°C (fig. 48). Aucune perte de poids supplémentaire n'a été enregistrée dans ces conditions.

Pour toutes ces expériences effectuées sous une pression réduite de 5.10^{-5} torr, aucune reprise de poids n'a jamais été constatée. D'autre part, dans les calculs de la composition rapportés ci-après, il a été supposé que la perte de poids concernait les molécules d'ammoniac.

L'ammoniacate du borohydrure d'aluminium subit à 26°C (5.10^{-5} torr) une perte de poids égale à $5,33 \%$ en 24 heures (environ $2,5 \%$ au terme de la première heure). Ce résultat confirme la très grande stabilité de ce composé qui, après l'évacuation à 26°C , répond ainsi à la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6 \text{NH}_3$. L'hypothèse de l'existence d'un clathrate à 6NH_3 étant incompatible avec le palier pondéral observé à cette température sous une pression réduite de 5.10^{-5} torr -ce palier observé exclut en effet l'existence de toute pression partielle d'ammoniac clathraté au-dessus de l'échantillon-, il s'agit par conséquent de l'hexaammoniacate c'est-à-dire du composé résultant de la fixation chimique de six molécules d'ammoniac par molécule de borohydrure d'aluminium. L'énergie de liaison de l'ammoniac en excès par rapport à 6NH_3 , et éliminé à 26°C , est certainement très faible et résulte probablement d'une fixation physique de ce gaz sur l'ammoniacate.

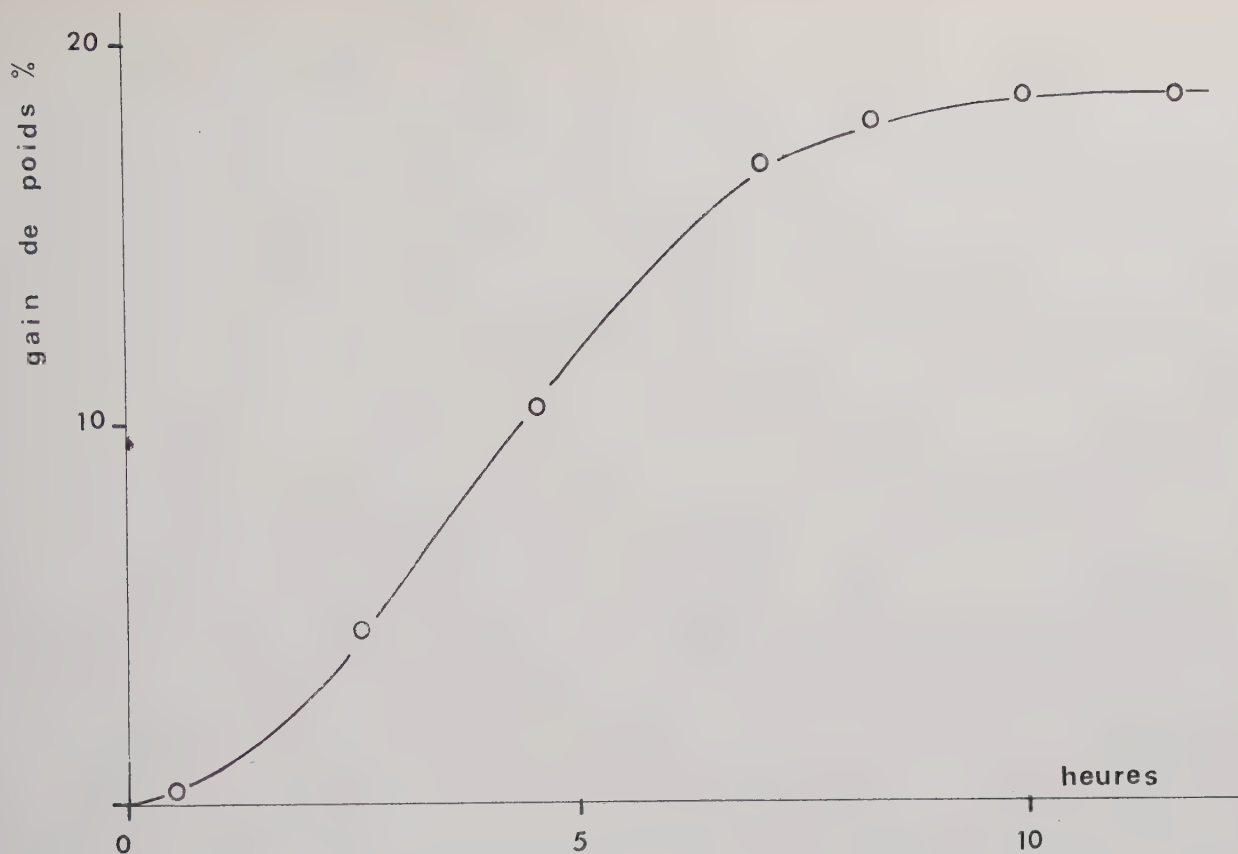


Fig. 42

Figure 42 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous 760 torrs d'oxygène.

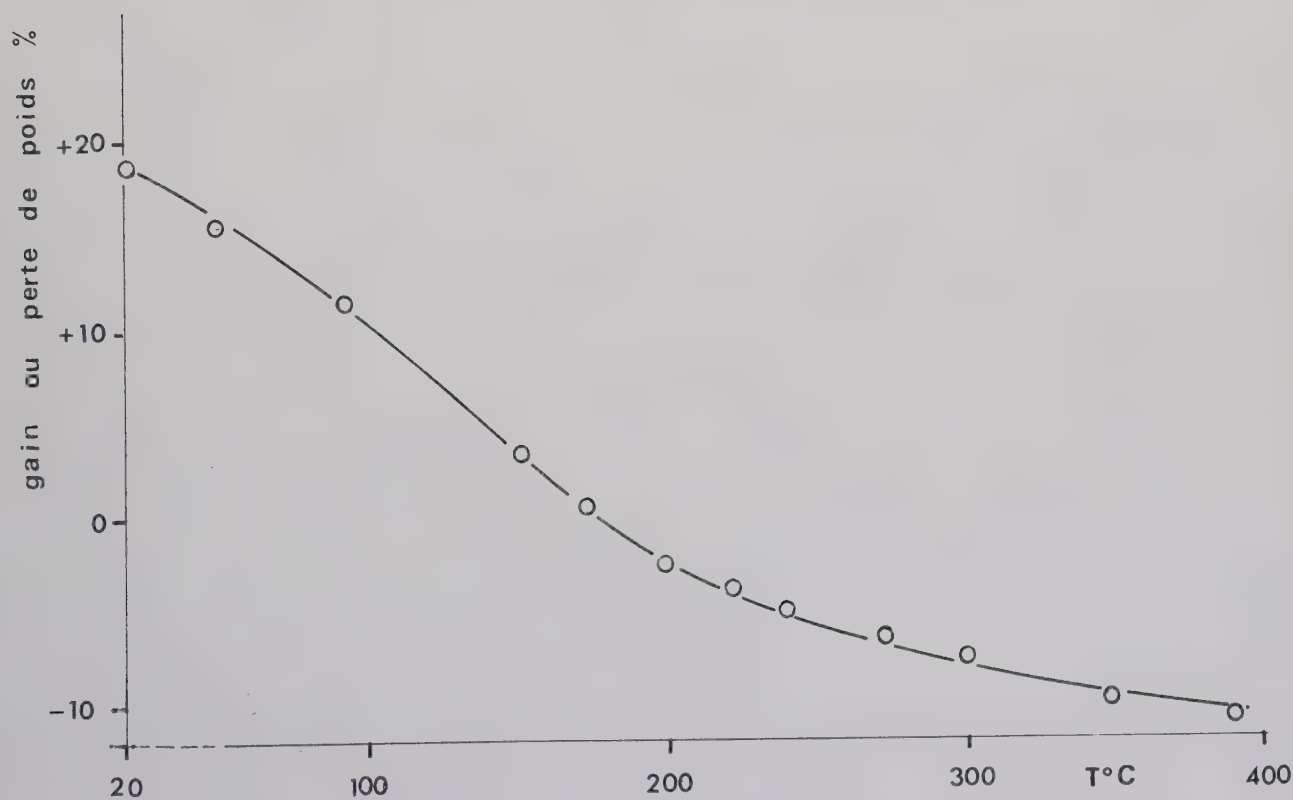


Fig. 43

Figure 43 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous 760 torrs d'oxygène.

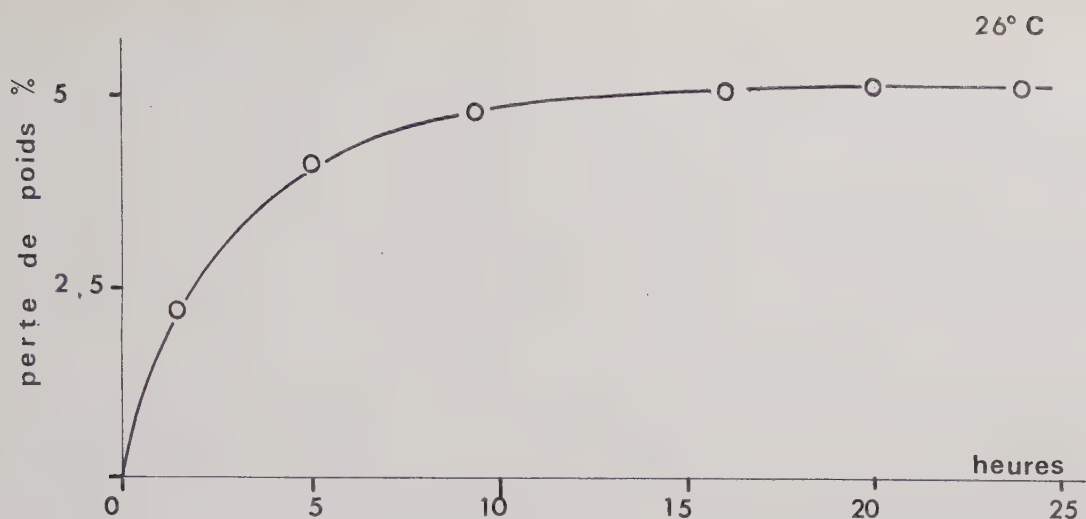


Fig. 44

Figure 44 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous 5.10^{-5} torr.

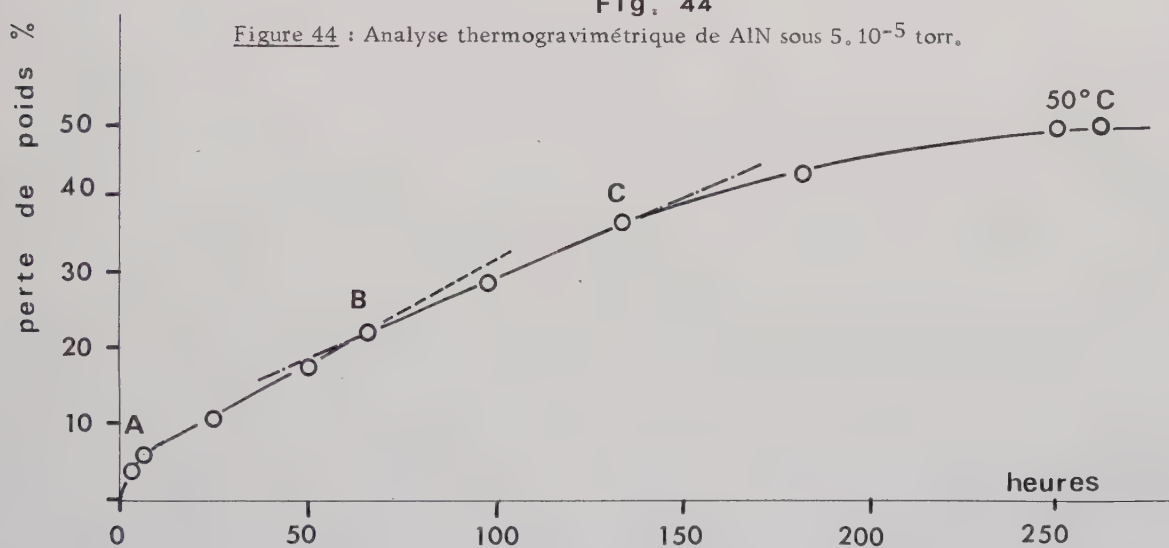


Fig. 45

Figure 45 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous 5.10^{-5} torr.

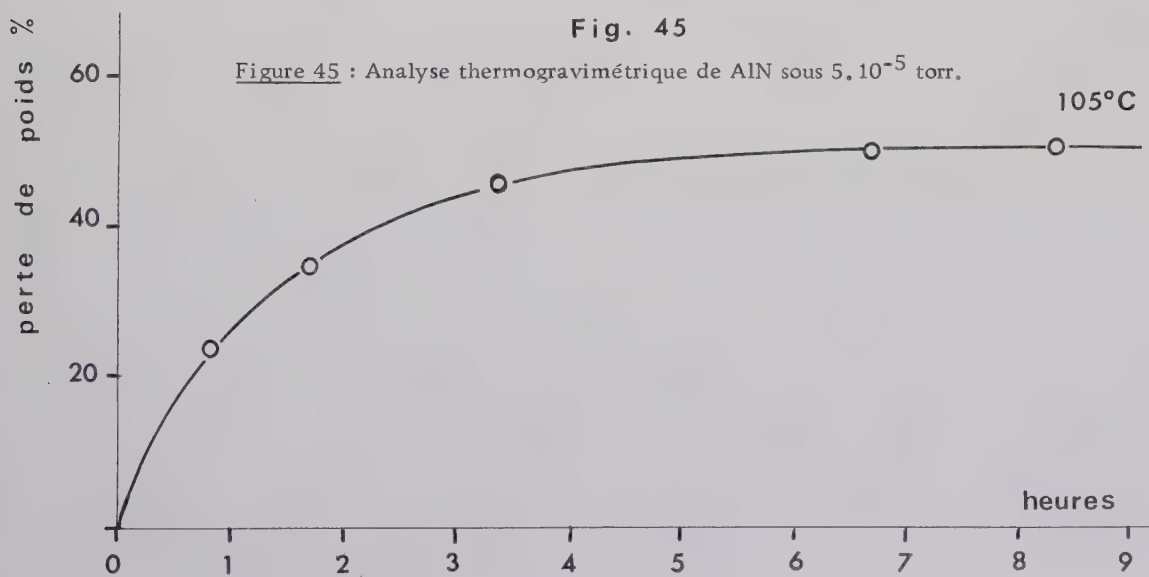


Fig. 46

Figure 46 : Analyse thermogravimétrique de AlN sous 5.10^{-5} torr.

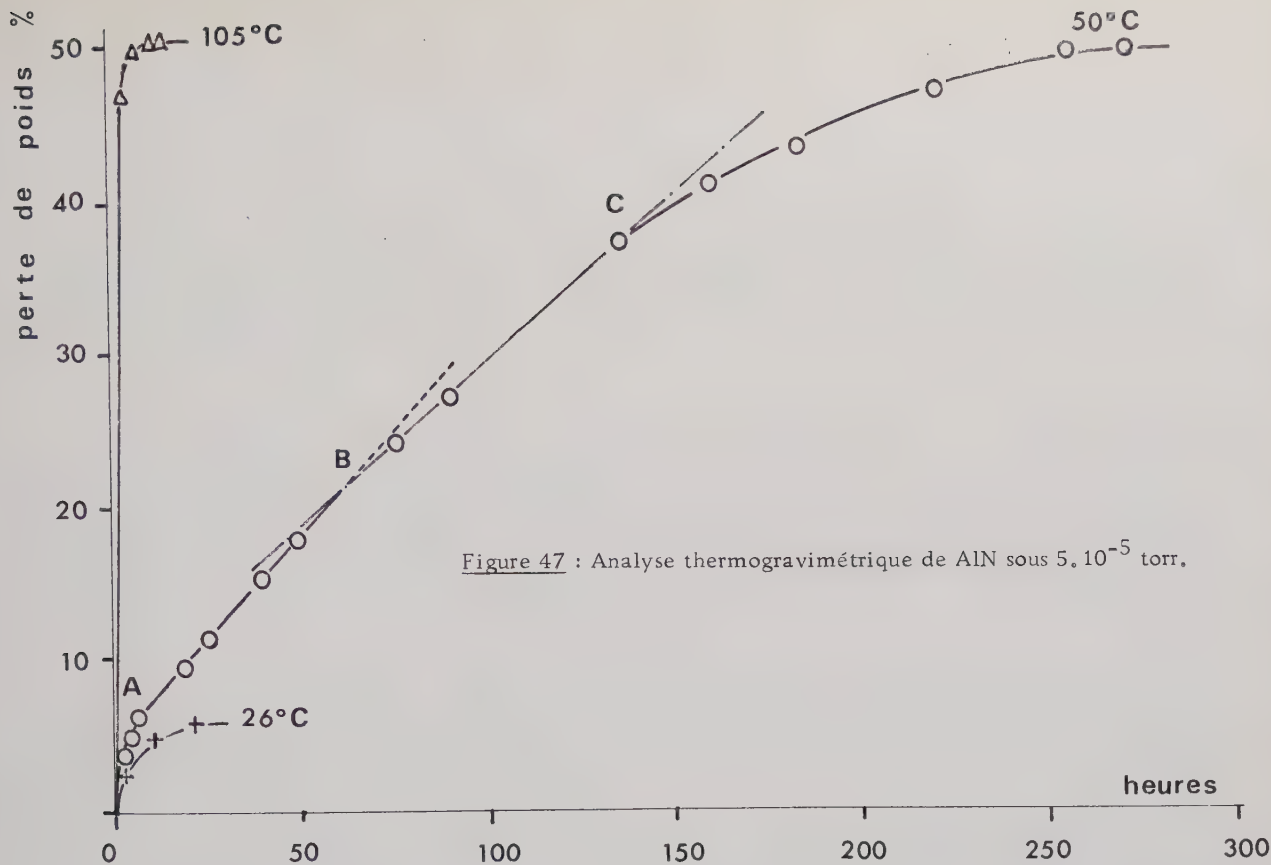


Fig. 47

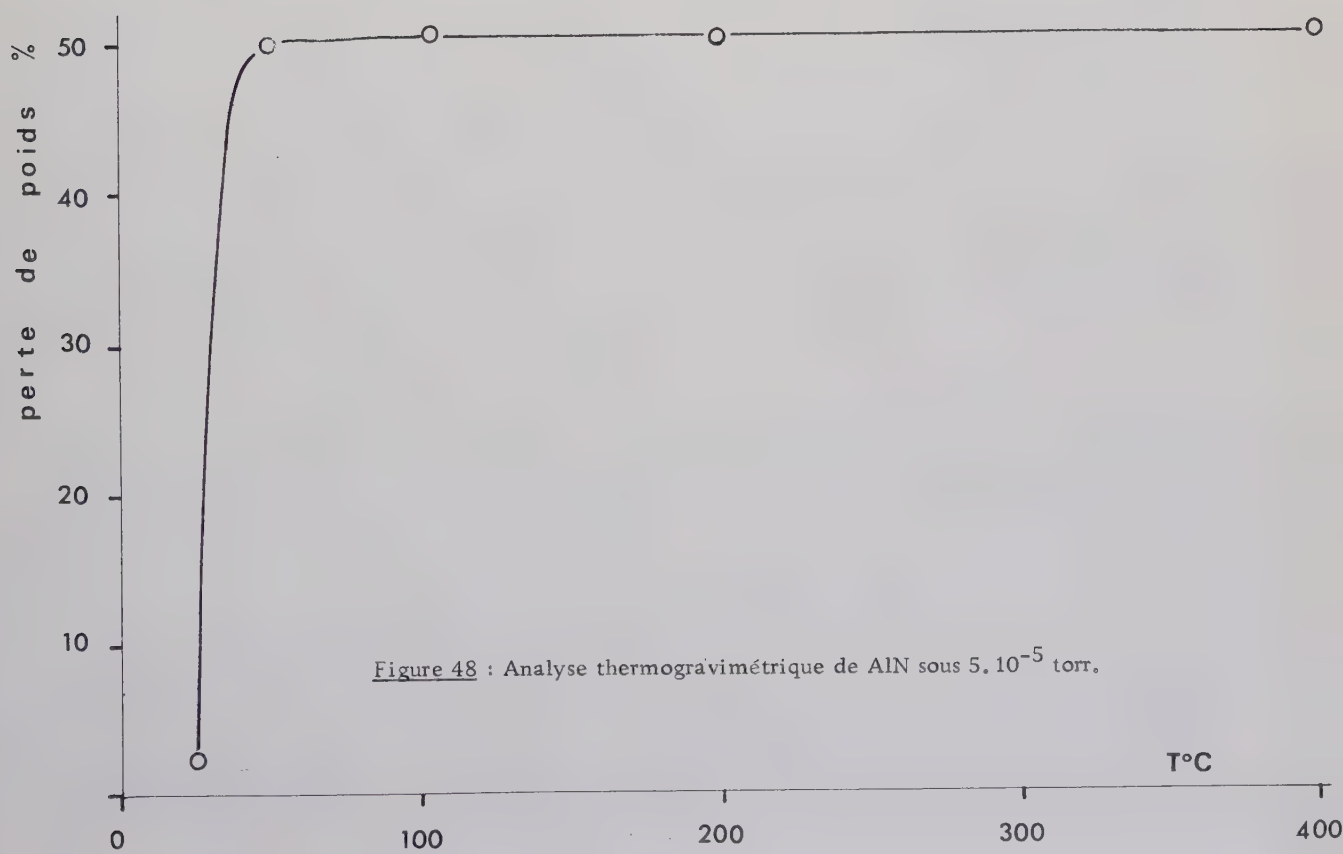


Fig. 48

A 105°C, le palier pondéral est atteint en 8 heures et correspond à une perte de poids de l'échantillon initial, $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{ NH}_3$, égale à 50,5 %. Le calcul effectué en supposant que cette perte est due uniquement à un départ d'ammoniac, indiquerait l'élimination de 5,5 NH_3 au terme de laquelle l'ammoniacate présenterait la composition $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot \text{NH}_3$.

L'analyse chimique du résidu issu de cette expérience infirme l'hypothèse de la formation du monoammoniacate précédent. En effet, les rapports du nombre de moles ou d'atome-grammes d'ammoniac, bore et hydrogène au nombre d'atome-grammes d'aluminium sont respectivement $\text{NH}_3/\text{Al} = 2,52$, $\text{B}/\text{Al} = 1,06$, $\text{H}/\text{Al} = 0,16$, et mettent ainsi en évidence le départ de bore et d'hydrogène intervenant simultanément au départ d'ammoniac.

Il apparaît donc que le traitement thermique à 105°C sous une pression réduite ($5 \cdot 10^{-5}$ torr) ne conduit pas à une simple évacuation d'ammoniac mais s'accompagne d'une dégradation de l'ammoniacate original $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{ NH}_3$ par perte de groupements borohydrogénés.

La cinétique de perte de poids à 50°C, température intermédiaire aux deux précédentes, semble montrer la présence dans l'ammoniacate original $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{ NH}_3$, de différents types d'ammoniac se distinguant par leurs énergies de liaison plus ou moins élevées (fig. 45 et 47). La première partie OA de la courbe correspond au départ de l'ammoniac faiblement lié (clathrate), mis en évidence dans l'expérience à 26°C (environ 5,3 % en poids soit 0,5 NH_3). Les deux parties rectilignes suivantes AB et BC traduisent un phénomène se produisant en étapes consécutives et pourraient correspondre successivement à l'élimination de molécules d'ammoniac liées chimiquement et à la perte de groupements borohydrogénés provenant de la dégradation de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium. La perte de poids finale, obtenue à 50°C en 11 jours, est la même que celle constatée à 105°C au terme de 8 heures (environ 50,5 %).

En conclusion, il apparaît que les résultats des analyses thermogravimétriques sous pression réduite ($5 \cdot 10^{-5}$ torr), effectuées à diverses températures, permettent d'obtenir des renseignements concernant la nature des molécules d'ammoniac liées au borohydrure d'aluminium et la stabilité du composé ammoniacaté correspondant.

L'ammoniacate du borohydrure d'aluminium, dont la composition à 0°C est $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{ NH}_3$, est très stable et ne perd que 0,5 NH_3 à 26°C sous vide pour conduire à l'hexaammoniacate. L'évolution pondérale ultérieure de ce dernier composé soumis à un traitement thermique de 11 jours à 50°C ou de 8 heures à 105°C, se traduit dans les deux cas par une perte égale à 50,5 %, due à l'évacuation d'ammoniac lié chimiquement dans l'hexaammoniacate et au départ de groupements boro-

hydrogénés par dégradation de la molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$. Ces deux phénomènes semblent séparés dans le temps dans l'expérience à 50°C , conduite de façon plus progressive que celle à 105°C , et correspondent au stade ultime dans l'évolution pondérale de l'ammoniacate $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5 \text{ NH}_3$ car aucune perte de poids supplémentaire n'est enregistrée par traitement thermique du résidu précédent à 400°C .

Etude complémentaire de l'oxydation de AlN

Les résultats précédemment rapportés mettent en évidence d'une part l'oxydation de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium AlN intervenant même sous faible pression partielle d'oxygène (10^{-2} torr) à condition que la température soit supérieure à 20°C , d'autre part l'existence vers 140°C d'un phénomène exothermique irréversible. Ces observations sont confirmées par les analyses chimiques et infra-rouges des résidus de thermogravimétrie.

Lors des analyses thermogravimétriques de AlN à pression atmosphérique (N_2 sec) et sous pression réduite ($5 \cdot 10^{-2}$ torr), il a été constaté qu'une reprise de poids très importante intervenait dès 30°C simultanément à la perte d'ammoniac. L'hypothèse d'une oxydation a été confirmée par l'étude du comportement thermogravimétrique de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium sous 760 torrs d'oxygène (fig. 42). Elle est en outre étayée par l'examen des résultats du tableau XXIX donnant les teneurs en bore, hydrogène et ammoniac rapportées à la teneur en aluminium des résidus d'oxydation dans le courant d'azote (170°C) et d'oxygène (400°C), ainsi que sous pression réduite d'oxygène voisine de 10^{-2} torr (170°C).

Il ressort de ce tableau que, dans tous les cas, la somme des pourcentages pondéraux des quatre éléments dosés (Al, B, H_2 et NH_3) est inférieure à 50 %, ce qui est normal si l'ammoniacate a été oxydé car l'oxygène n'est pas dosé. Dans cette hypothèse, et en admettant que l'aluminium est passé sous la forme de Al_2O_3 et le bore sous la forme de B_2O_3 , il faut adjoindre à chaque atome d'aluminium et de bore, 1,5 atomes d'oxygène. En utilisant les valeurs des rapports B/Al, H/Al et NH_3/Al citées dans le tableau XXIX, il est alors possible d'attribuer à ces produits d'oxydation une composition approximative à partir de laquelle ont été calculés les pourcentages pondéraux théoriques en oxygène, aluminium, bore, hydrogène et ammoniac (tableau XXX).

Les teneurs pondérales théoriques en Al, B, H_2 et NH_3 ainsi calculées correspondent à celles établies expérimentalement par analyse des résidus thermogravimétriques (tableau XXIX). D'autre part, le complément à 100 de la somme de ces pourcentages expérimentaux, figurant également dans le tableau XXIX, représente très sensiblement le pourcentage pondéral d'oxygène calculé à partir des formules attribuées aux produits d'oxydation en admettant en première approximation que l'aluminium est passé sous la forme de Al_2O_3 et le bore sous la forme de B_2O_3 .

TABLEAU XXIX

Résidus de thermogravimétrie	B/Al	H/Al	NH ₃ /Al	% Al	% B	% H ₂	% NH ₃	Σ %	100 - Σ %
760 torrs N ₂ sec	2,76	1,70	1,72	15,03	16,66	0,93	16,30	48,92	51,08
10 ⁻² torr O ₂	3,80	1,26	0,15	14,44	22,04	0,67	1,36	38,51	61,49
760 torrs O ₂	2,36	0,39	0,77	17,20	16,30	0,25	8,29	42,04	57,96

TABLEAU XXX

Résidus de thermogravimétrie	Composition	% O ₂	% Al	% B	% H ₂	% NH ₃
760 torrs N ₂ sec	Al. $\frac{3}{2}$ O. 2,76(B. $\frac{3}{2}$ O). 1,7 H. 1,72 NH ₃	50,69	15,17	16,77	0,95	16,42
10 ⁻² torr O ₂	Al. $\frac{3}{2}$ O. 3,8(B. $\frac{3}{2}$ O). 1,26 H. 0,15 NH ₃	61,56	14,43	21,97	0,67	1,36
760 torrs O ₂	Al. $\frac{3}{2}$ O. 2,36(B. $\frac{3}{2}$ O). 0,39 H. 0,77 NH ₃	54,99	18,41	17,41	0,27	8,93

Ces résultats permettent de conclure de façon certaine à la très grande oxydabilité de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium déjà mise en évidence par les analyses thermogravimétriques de AlN.

Il reste encore à déterminer la nature des phénomènes thermiques présentés par AlN vers 140°C et révélés par le diagramme microcalorimétrique et les courbes de perte de poids de ce composé en fonction de la température. Vers 140°C , il semble que se produisent simultanément une perte de poids anormalement élevée et une réaction chimique exothermique. Nous avons émis précédemment l'hypothèse de la rupture des liaisons B-H s'accompagnant d'un départ d'hydrogène moléculaire ou combiné à l'oxygène et d'une oxydation plus ou moins totale du bore ce qui explique le bilan exothermique constaté (22 kcal/mole). L'étude par spectrophotométrie d'absorption I.R. de deux résidus provenant du chauffage, en présence d'oxygène sous 760 torrs, de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium, l'un à 120°C , l'autre à 160°C , températures encadrant la température singulière de 140°C , a permis de confirmer cette hypothèse (fig. 49).

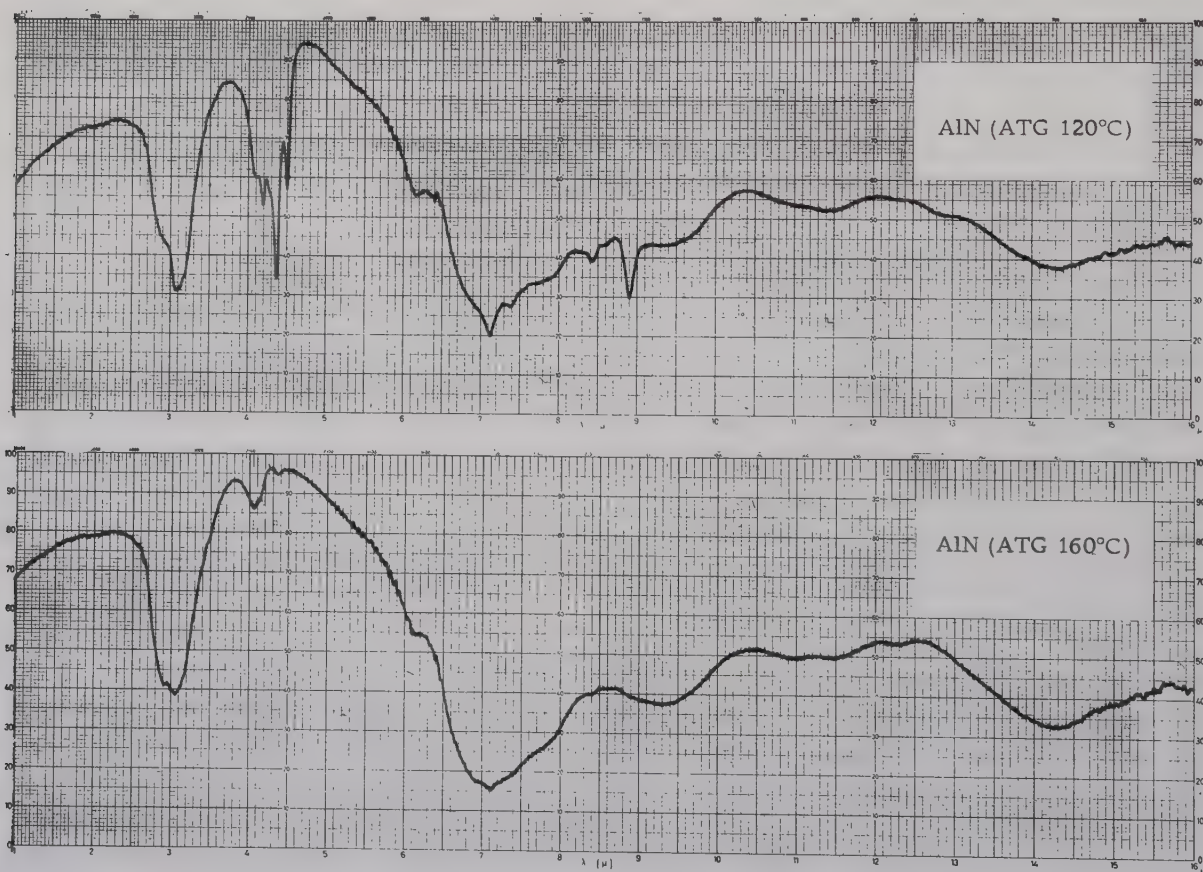


Figure 49

Dans le spectre du premier solide, noté AlN (ATG 120°C), les bandes de vibration de valence et de déformation BH ($2\,500$ - $2\,230$ et $1\,125\text{ cm}^{-1}$) sont très intenses (bien que plus faibles que dans l'ammoniacate initial) tandis que dans le second, répertorié AlN (ATG 160°C), elles ont pratiquement disparu. Il en est de même des deux bandes de AlN à $1\,360\text{ cm}^{-1}$ (ponts hydrogène) et $1\,190\text{ cm}^{-1}$ (vibrations BH_2 se traduisant dans AlN par le triplet à $1\,211$, $1\,203$ et $1\,192\text{ cm}^{-1}$) qui apparaissent encore faiblement dans AlN (ATG 120°C) et sont absentes dans AlN (ATG 160°C). D'autre part, dans le spectre de ce dernier, les bandes d'absorption à $1\,360\text{ cm}^{-1}$ (ponts hydrogène) et $1\,406\text{ cm}^{-1}$ (liaison $\text{N} \rightarrow \text{B}$) sont remplacées par une bande large et intense d'absorption entre $1\,600$ et $1\,200\text{ cm}^{-1}$, traduisant très probablement l'absorption concurrente de liaisons B-O. Ces résultats confirment donc bien la rupture des groupements borohydrogénés s'accompagnant d'une oxydation du bore et intervenant vers 140°C lors du chauffage de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium en présence d'oxygène.

Pour clore cette étude, il est intéressant de comparer les spectres d'absorption I.R. de AlN et AlN (ATG 120°C). Dans ce dernier en effet, l'absorption des vibrations BH a diminué d'intensité, alors que l'absorption de liaisons B-O éventuellement présentes et résultant d'une oxydation partielle du bore à 120°C, ne se manifeste que très légèrement par un élargissement des bandes d'absorption entre $1\,530$ et $1\,260\text{ cm}^{-1}$. Or l'analyse thermogravimétrique de AlN sous 760 torrs d'oxygène montre que l'oxydation de l'ammoniacate est déjà très importante dès 20°C (gain apparent de poids : 18,9 %). Il semble plausible de supposer que les atomes d'aluminium présents dans la molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot x\text{NH}_3$, sont les plus facilement oxydés alors que les atomes de bore auxquels sont liés les hydrogènes et des molécules d'ammoniac par liaisons de coordinence $\text{N} \rightarrow \text{B}$, ne sont encore oxydés que partiellement à 120°C.

Conclusions des études microcalorimétrique et thermogravimétrique de AlN

L'ammoniacate original du borohydrure d'aluminium qui répond à la formule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 8,6\text{ NH}_3$ au terme de son élaboration, se stabilise à 0°C en présentant une composition voisine de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6,5\text{ NH}_3$. La perte d'ammoniac de ce composé à température ambiante, aussi bien dans l'azote à 760 torrs que sous pression réduite, est faible et conduit à l'obtention de l'hexaammoniacate. La fixation des molécules d'ammoniac en excédent par rapport aux 6 NH_3 relève certainement d'une clathration dans le réseau solide de l'hexaammoniacate. Le traitement thermique de ce dernier à 50°C sous une pression très réduite ($5 \cdot 10^{-5}$ torr) conduit à une valeur maximale de la perte de poids égale à 50,5 % qui reste inchangée au terme du chauffage à 400°C et qui est due à l'évacuation d'ammoniac ainsi qu'au départ de groupements borohydrogénés.

D'autre part, l'ammoniacate AlN présente une très grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène. Sous des pressions partielles de ce gaz voisines de 10^{-2} torr,

la vitesse de la réaction d'oxydation, pratiquement nulle à 20°C, croît sensiblement dès 30°C. Il semble que le premier élément oxydé à température voisine de l'ambiante sous 760 torrs d'oxygène, soit l'aluminium. L'oxydation du bore est progressive et encore relativement faible jusqu'à 140°C. Sous la même pression d'oxygène à cette température, les liaisons B-H qui étaient encore présentes pour la plupart d'entre elles dans l'ammoniacate, sont maintenant rompues. L'hydrogène se dégage à l'état moléculaire ou combiné à l'oxygène, tandis que le bore s'oxyde donnant ainsi lieu au phénomène irréversible constaté par microcalorimétrie.

CONCLUSIONS GENERALES

Les recherches décrites dans le présent mémoire, prennent place dans le cadre général des études sur les combustibles solides pour la propulsion chimique et avaient pour but la fixation d'hydrogène ou de molécules hydrogénées sur les éléments lithium, bore et aluminium qui sont de grand intérêt énergétique. Il a été, pour cela, fait appel aux borohydrures LiBH_4 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, et leur surborohydrogénation par adjonction de groupements BH_3 a été tentée en évitant systématiquement l'emploi de solvants organiques car la présence du carbone n'est pas souhaitable.

Ces composés réagissent de manière explosive au contact de traces de vapeur d'eau. Des appareillages et techniques opératoires appropriés ont donc été mis au point, permettant ainsi d'opérer en atmosphère inerte et d'éviter toute entrée d'air accidentelle dans l'enceinte réactionnelle. La stabilisation ultérieure des borohydrures normaux ou surborohydrogénés a été réalisée par la formation des ammoniacates correspondants. D'autre part, la complexité des problèmes analytiques rencontrés a nécessité une étude systématique des méthodes d'analyse, qui a conduit à l'établissement de procédés de dosages donnant des résultats erronés à moins de 1 %.

Dans une première étape, il a été préparé le borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ en milieu solvant, selon un procédé original imaginé par nous. Un processus d'hydrolyse ménagée de ce composé, en vue des déterminations analytiques, a dû ensuite être mis au point. La surborohydrogénation de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ par le borohydrure de lithium LiBH_4 conduit effectivement à un composé d'addition $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ de ces deux borohydrures par liaisons intermoléculaires probablement du type liaison hydrogène.

Les recherches effectuées en vue de surborohydrogéner les borohydrures $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, LiBH_4 et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$ ont été conduites selon trois méthodes différentes. Les deux premières, s'adressant l'une à l'utilisation d'un excès du réactif LiBH_4 dans les réactions de préparation de B_2H_6 et $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, l'autre à l'action directe

du diborane à 120°C ont échoué dans le cas de LiBH_4 et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$. En ce qui concerne $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, la seconde de ces méthodes a permis d'étudier la surborohydrogénation physique de ce composé. Il semble que le diborane, initialement clathraté dans le réseau du borohydrure d'aluminium solide à 120°C , se dissolve partiellement au moment de la fusion de ce dernier. Le composé ammoniacaté finalement obtenu est hétérogène et résulte du mélange des ammoniacates du diborane et du borohydrure d'aluminium. Ces résultats montrent que le diborane ne réagit pas sur les borohydrures d'aluminium, de lithium ou mixte, en l'absence de solvant.

Le troisième procédé pour surborohydrogéner les trois borohydrures précédemment cités, consiste à faire agir sur ces composés le diborane au sein de l'ammoniac liquide. Cette méthode s'est avérée particulièrement intéressante car elle conduit à l'obtention de composés chimiques nouveaux. La réactivité (notamment leur explosion spontanée à l'air) de ces composés, leur analyse et l'étude par diffraction X, spectrophotométrie d'absorption I.R., microcalorimétrie et action du tétrahydrofurane, mettent en évidence la présence de groupements borohydrogénés excédentaires par rapport au borohydrure "normal". L'hypothèse d'une réaction des groupements BH_3 sur l'ion borohydrure BH_4^- , dans le cas de LiBH_4 , semble devoir être retenue, donnant ainsi naissance à des groupements du type B_2H_7^- . Cette action entraînerait, dans le cas de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, la rupture des liaisons hydrogène entre l'aluminium et le bore. L'hétérogénéité de l'ammoniacate résultant s'expliquerait alors par la sédimentation, au sein de l'ammoniac liquide, des deux composés formés, $(\text{BH}_2, 9,1,7 \text{ NH}_3)_n$ d'une part, $\text{AlH}_3 \cdot n\text{NH}_3$ d'autre part, du fait de leurs vitesses de formation différentes.

Il ressort de ce travail que les borohydrures étudiés présentent une tendance très marquée à établir des liaisons hydrogène en présence de l'ammoniac liquide. D'autre part, trois conclusions fondamentales se dégagent des études microcalorimétriques et thermogravimétriques de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium. Les deux premières sont relatives à la stabilité de ce composé à la température ambiante en l'absence d'oxygène (très faible évolution d'ammoniac), et à sa très grande oxydabilité. A 30°C , la vitesse de la réaction d'oxydation est encore très importante sous des pressions partielles d'oxygène de l'ordre de 10^{-2} torr seulement. Sous une pression de ce gaz égale à 760 torrs, l'aluminium est oxydé dès la température ambiante tandis que l'oxydation du bore est encore relativement faible à 140°C . A cette température, il se produit un effondrement de la structure borohydrogénée par rupture des liaisons B-H et le bore est alors totalement oxydé.

La troisième conclusion est d'ordre structural. Lors de la préparation de l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium par évaporation progressive de la liqueur ammoniacale, chaque molécule $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ fixe chimiquement six molécules d'ammoniac pour former l'hexaammoniacate solide $\text{Al}(\text{BH}_4)_3 \cdot 6 \text{ NH}_3$, et retient

par clathration des molécules NH_3 excédentaires. Ces dernières sont éliminées au fur et à mesure du réchauffement de l'ammoniacate depuis -33°C jusqu'à la température ordinaire.

L'hexaammoniacate précédent est stable à 26°C sous 5.10^{-5} torr. Soumis à un traitement thermique à 50°C , sous cette même pression réduite, il perd $3,5 \text{ NH}_3$ et subit également une dégradation s'accompagnant de l'élimination de groupements borohydrogénés. Le résidu ainsi obtenu, chauffé jusqu'à 400°C , n'accuse plus alors aucune variation de poids.

En résumé, nous avons été conduit au cours du présent travail, à résoudre ou préciser les huit points suivants :

1/ Nous avons préparé le borohydrure d'aluminium $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ pur ou ammoniacaté selon une méthode originale faisant appel à l'utilisation d'un solvant réactionnel et permettant d'écarter les risques inhérents à une préparation en phase solide, seule connue jusqu'à présent.

2/ L'utilisation de l'ammoniac comme agent stabilisant des borohydrures, rend sans danger la manipulation de ces derniers composés à l'air à température ambiante.

3/ Le nombre d'atomes d'hydrogène fixés sur les ammoniacates à l'état solide, contenant du bore, de l'aluminium et du lithium, est très important.

4/ Nous avons mis au point des méthodes analytiques permettant de doser, sur un même prélèvement, tous les éléments ou composés à savoir hydrogène, ammoniac, bore et aluminium, et notamment de déterminer les rapports H/Al , NH_3/Al et B/Al sans que l'évolution d'ammoniac ne perturbe ces résultats. Deux prélèvements seulement sont nécessaires pour étendre ces méthodes aux ammoniacates contenant du lithium.

5/ Nous avons montré que l'ammoniacate du borohydrure d'aluminium présente une remarquable stabilité en l'absence d'oxygène à la température ordinaire, même sous pression très réduite.

6/ Nous avons mis en évidence la très grande oxydabilité du composé précédent au moyen de l'analyse thermogravimétrique sous des faibles pressions partielles d'oxygène.

7/ Nous avons démontré que, dans le cas des borohydrures LiBH_4 et $\text{LiAl}(\text{BH}_4)_4$, la surborohydrogénation par action du diborane dans l'ammoniac liquide est possible, tandis que dans le cas de $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$, elle conduit à la dégradation de cette molécule par rupture des liaisons hydrogène entre les atomes d'aluminium et de bore.

8/ Enfin, la structure de tous les composés étudiés dans ce travail font intervenir les mêmes types de liaisons et en particulier les liaisons hydrogène, B-H et $\text{N} \rightarrow \text{B}$.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H.I. SCHLESINGER, H.C. BROWN et A.E. FINHOLT - J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 205
- (2) a - R.L. WILKINS - "Theoretical evaluation of chemical propellants"
C.W. Besserer and F.E. Nixon, Editors, 1963
b - G.P. SUTTON - "Rocket propulsion elements"
John Wiley and Sons, Inc., N.Y., 1956
c - S.S. PENNER - "Chemistry problems in jet propulsions"
Pergamon Press, N.Y., 1957
d - B. AHRON - Tek. Tidskr., 1958, 88, 883
L.A. DICKINSON - Chem. Can., 1958, 10, 33
P. DUHANT - Rev. Inst. Franc. Pétr. Aun. Com. Liq., 1958, 13, 1 563
D.R. MARTIN - J. Chem. Ed., 1959, 36, 208
D.E. PERRY - Missiles Rockets, 1958, 3, 31
R.A. WELLS - Mech. Eng., 1958, 80, 55
- (3) L.B. TEPPER, H.L. HARDY et R.I. CHAMBERLIN - "Toxicity of beryllium compounds"
Elsevier Publishing Company, 1961
- (4) D.E. STOCK - "Hydrides of boron and silicon"
Cornell Univ. Press., N.Y., 1933
- (5) Voir p. ex. : E. WIBERG - 16e Congrès Intern. U.P.A.C., Exptl. Suppl., 1957, 7, 183
- (6) H.I. SCHLESINGER et Coll. - J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 3 421
- (7) H.I. SCHLESINGER, H.C. BROWN et Coll. - J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 186
- (8) W.N. LIPSCOMB - "Boron hydrides"
W.A. Benjamin, Inc., N.Y., 1963
- (9) "Boron nitrogen chemistry" Advances in Chemistry series, 1964, 42
- (10) R.M. ADAMS - "Boron, metallo-boron compounds and boranes"
Interscience Publishers, 1964
- (11) P.M. HARRIS et E.P. MEIBOHM - J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 1 231
- (12) W. DILTHEY - Z. Angew. Chem., 1921, 34, 596
- (13) F. STITT - J. Chem. Phys., 1941, 9, 780
- (14) W.C. PRICE, H. C. LONGUET-HEGGINS, B. RICE et T.F. YOUNG - J. Chem. Phys., 1949, 17, 217

- (15) A.N. WEBB, J.J. NEV et K.S. PITZER - J. Chem. Phys., 1949, 17, 1 007
- (16) W.C. PRICE - J. Chem. Phys., 1949, 17, 1 044
- (17) W.C. PRICE, R.D.B. FRASER, T.S. ROBINSON et H.C. LONGUET-HIGGINS - Discussions of the Faraday Society, 1950, 9, 131
- (18) R.C. LORD et E. NIELSON - J. Chem. Phys., 1951, 19, 1
- (19) R.R. SERVOSS et H.M. CLARK - J. Chem. Phys., 1957, 26, 1 175
- (20) L.J. FELLAMY, W. GERRARD, M.F. LAPPERT et R.L. WILLIAMS - J. Chem. Soc., 1958, 2 412
- (21) C.J.H. SCHUTTE - Nature, 1961, 189, 745
- (22) D.A. BROWN - Nature, 1961, 190, 804
- (23) L.G. FASOLINO, A.H. KEOUGH et J.V. HANSEN - "Thermochemistry of selected compounds", An. Sum. Rept., National Research Corporation, AD 608 999, 9 déc. 1964
- (24) R.M. RULON et L.S. MASON - J. Am. Chem. Soc., 1951, 73, 5 491
- (25) M. KILPATRICK - J. Phys. Chem., 1953, 57, 385
- (26) H.I. SCHLESINGER - Univ. of Chicago, Navy Contract N 173 s - 9 820 Final Report, 1944-45
- (27) K.I. MOCALOV, V.S. HAIN et G.G. GUILLMANSIN - "Schéma généralisé de l'hydrolyse de l'ion hydrure de bore et du diborane"
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., t. 162, n°3 et 4, 1965
- (28) D.E. STOCK et KUSS - Ber., 1923, 56, 789
- (29) J.T. CLARKE - "Literature survey and low temperature thermodynamics of the boranes - Tentative thermal functions for diborane"
Ohio State University Research Foundation
- (30) F. STITT - J. Chem. Phys., 1940, 8, 981
- (31) A.W. LAUBENGAYER, R.P. FERGUSON et A.E. NEWKIRCK - J. Am. Chem. Soc., 1941, 63, 559
- (32) A.E. NEWKIRCK - J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1 978
- (33) E.J. PROSEN, W.H. JOHNSON et YENCHIUS - Nat. Bur. Stand. (U.S.)
Technical Report on Project NA-onr-8-47 dated 9/3/48
- (34) W.A. ROTH et E. BORGER - Ber. 1937, 70, 48-54
- (35) H.M. ROSENDAAL - A.M.A. Arch. Ind. Hyg., 1951, 4, 257
- (36) W.H. SCHECHTER - A.M.A. Arch. Ind. Health, 1958, 17, 362
- (37) W.H. EVANS, E.J. PROSEN et D.D. WAGMAN - "Thermodynamic and transport properties of gases, liquids and solids"
Mc Graw-hill, New-York, 1959, 226-35
- (38) E.J. PROSEN, W.H. JOHNSON et F.Y. PERGIEL - J. Res. Nat. Bur. Std., 1958, 61, 247
- (39) S.R. GUNN et L.G. GREEN - J. Phys. Chem., 1961, 65, 779, 2 173
- (40) S.H. BAUER - J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5 775
- (41) S.H. BAUER, A. SHEPP et R.E. Mc COY - J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1 003

- (42) W.H. SCHECHTER, C.B. JAKSON et R.M. ADAMS - "Boron hydrides and related compounds"
Callery Chemical Co., May, 1954, 2nd edition
- (43) H.C. BROWN et P.A. TIERNEY - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1 557
- (44) E.M. FEDNEVA - Zn, Néorgan. Khim., 1959, 4, 286
- (45) H.W. CARHART, R.H. BLIZZARD et J.E. JOHNSON - U.S. Depart. Com., AD-620565, Div. 4/1, 4/3
- (46) B.M. MIKHAILOV - Usp. Khim., 1962, 31, 417
- (47) R.W. PARRY, D.R. SCHULTZ et P.R. GIRARDOT - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1
- (48) S.G. SHORE et R.W. PARRY - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 8
- (49) D.R. SCHULTZ et R.W. PARRY - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 4
- (50) R.W. PARRY et S.G. SHORE - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 15
- (51) S.G. SHORE et R.W. PARRY - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 12
- (52) S.G. SHORE, P.R. GIRARDOT et R.W. PARRY - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 20
- (53) R.W. PARRY, G. KODAMA et D.R. SCHULTZ - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 24
- (54) R.C. TAYLOR, D.R. SCHULTZ et A.R. EMERY - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 27
- (55) A.B. BURG et H.I. SCHLESINGER - J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 3 425
- (56) H.I. SCHLESINGER, H.C. BROWN et E.K. HYDE - J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 209
- (57) R.S. BROKAW et R.N. PEASE - J. Am. Chem. Soc., 1952, 74, 1 590
- (58) S.H. SMITH Jr. et R.R. MILLER - J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 1 452
- (59) H.I. SCHLESINGER, R.T. SANDERSON et A.B. BURG - J. Am. Chem. Soc., 1939, 61, 536
- (60) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN - U.S. Patent 2 599 203, 1952
- (61) H. NOTH - Angew. Chem., 1961, 73, 37
- (62) J.B. HINKAMP - U.S. Patent 2 657 975, 1953
- (63) J.B. HINKAMP et V.F. HNIZDAV - Ind. Eng. Chem., 1955, 47, 1 560
- (64) J.B. HINKAMP - U.S. Patent 2 854 312, 1958
- (65) W.H. SCHECHTER - U.S. Patent 2 913 306, 17 Nov. 1959
- (66) H.C. BROWN et B.C. SUBBA RAO - J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 3 164
- (67) H.C. BROWN et B.C. SUBBA RAO - J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 2 582
- (68) H.C. BROWN et B.C. SUBBA RAO - J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 5 694
- (69) A.E. FINHOLT, C. HELLING, V. IMHOF, L. NIELSON et E. JACOBSON - Inorg. Chem., 1963, 2, 504
- (70) L. TAYLOR - U.S. Dept. Com. Office Tech. Serv., AD 256 887, 30 fév. 1961
- (71) H.I. SCHLESINGER et H.C. BROWN - U. S. Patent, 2 545 633, 20 mar., 1951
- (72) H.I. SCHLESINGER, H.C. BROWN, H.R. HOCKSTRA et L.R. RAPP - J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 199
- (73) W. DAVIS, L. MASON et G. STEGMAN - J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, 2 775

- (74) R. T. SANDERSON - J. Inorg. Nucl. Chem., 1957, 4, 230
- (75) E. A. SULLIVAN et S. JOHNSON - J. Phys. Chem., 1959, 63, 233
- (76) G. W. SCHAEFFER, M. D. ADAMS et F. J. KOENIG - J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 725
- (77) E. WIBERG - 16e Congrès Inter. U.P.A.C. (résumé communication), Paris 1957
- (78) E. BAKER, R. ELLISET et W. WILCOX - J. Inorg. Nucl. Chem., 1961, 23, 41
- (79) H. C. BROWN et P. A. TIERNEY - J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1 552
- (80) Metallgesellschaft Akt. Ges., British Patent 840 572, 10 jan. 1958, D.B., 13 juillet 1957
- (81) E. WIBERG et U. NEUMEIER - Metallgesellschaft Akt. Ges. D.B.P., 1 080 527
28 avril 1960, Addn. à D.B.P. 1 066 553
- (82) H. I. SCHLESINGER et H. C. BROWN - J. Am. Chem. Soc., 1940, 62, 3 429
- (83) V. I. MIKHEEVA et E. M. FEDNEEVA - Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1955, 101, 99
- (84) L. CAMBI - Chem. Zentr., 1914, 85, I, 1 412
- (85) D. A. LYTTLE, E. M. JENSEN et W. A. STRUCK - Anal. Chem., 1952, 24, 1 843
- (86) S. W. CHAIKEN - Anal. Chem., 1953, 25, 831
- (87) H. C. BROWN et A. C. BOYD Jr. - Anal. Chem., 1955, 27, 156
- (88) W. H. HILL, J. M. MENILL, R. H. LARSEN, D. L. HILL et J. F. HEACOCK - J. Am. Ind. Hyg. Assoc., 1959, 20, 5
- (89) R. H. PIERSON - Anal. Chem., 1962, 34, 1 642
- (90) G. CHARLOT - "Les méthodes de la chimie analytique. Analyse quantitative minérale"
4e éd., Masson et Cie éditeurs, 1961
- (91) P. F. THOMASON - Anal. Chem., 1956, 28, 1 527
- (92) R. J. BRUMBAUGH et W. E. FANUS - Anal. Chem., 1954, 26, 463
- (93) S. J. TEICHNER et J. C. FAUROUX - Bull. Soc. Chim., 1966, 9, 3 014
- (94) Office of Naval Research, N7 onr - 329 T.O. 3 et Nonr - 630 (00) Final Report, 1952

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.....	11
CHAPITRE I - TRAVAUX ANTERIEURS.....	15
I - Généralités.....	15
II - Monographies.....	21
CHAPITRE II - TECHNIQUES OPERATOIRES ET MATIERES PREMIERES..	31
I - Techniques opératoires.....	31
II - Matières premières.....	35
CHAPITRE III - METHODES ANALYTIQUES.....	37
I - Recherches bibliographiques.....	37
II - Résultats analytiques expérimentaux.....	40
CHAPITRE IV - PREPARATION ET ANALYSE DU BOROHYDRURE D'ALUMINIUM, DU DIBORANE ET DES AMMONIACATES DU BOROHYDRURE D'ALUMINIUM, DU DIBORANE ET DU BOROHYDRURE DE LITHIUM.....	53
I - Nouvelle méthode de préparation et analyse du borohydrure d'aluminium et de son ammoniacate.....	53
II - Préparation et analyse des ammoniacates du diborane et du borohydrure de lithium.....	62

CHAPITRE V - SURBOROHYDROGENATION DES BOROHYDRURES D'ALUMINIUM ET DE LITHIUM ET DU BOROHYDRURE MIXTE DE LITHIUM ET D'ALUMINIUM	67
I - Préparation et analyse de l'ammoniacate du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium.....	67
II - Etude de la surborohydrogénation des borohydrures d'alu- minium, de lithium et du borohydrure mixte de lithium et d'aluminium	70
CHAPITRE VI - PROPRIETES DES AMMONIACATES SYNTHETISES - DISCUSSION DE LA NATURE DE LA SURBOROHYDRO- GENATION	97
I - Techniques utilisées dans l'étude des propriétés des ammo- niacates synthétisés	98
II - Généralités concernant l'étude par spectrophotométrie d'absorption I.R. des ammoniacates synthétisés	101
III - Propriétés de l'ammoniacate du diborane	104
IV - Propriétés des borohydrures ammoniacatés dérivant du lithium	107
V - Propriétés des borohydrures ammoniacatés dérivant de l'aluminium.....	114
VI - Propriétés des composés ammoniacatés dérivant du boro- hydrure mixte de lithium et d'aluminium	125
VII - Analyse thermogravimétrique de l'ammoniacate du boro- hydrure d'aluminium "normal".....	132
CONCLUSIONS GENERALES.....	143
BIBLIOGRAPHIE	147

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

CAUSES EXPERIMENTALES D'ERREURS
EN SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION INFRA-ROUGE

Vu :

Les Membres du Jury

MM. S.J. TEICHNER
Ch. EYRAUD
J. BOUSQUET
R. DUFFET

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé

le permis d'imprimer :

Lyon, le 10 décembre 1966

Le Recteur,

Président du Conseil

de l'Université,

P. LOUIS

IMPRIMERIE H.M. Offset

199, avenue Roger Salengro - 69 - VAULX-EN-VELIN

